

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Sen, 10/620, 6/6

0.24.03

(11)Publication number : 2000-103975

(43)Date of publication of application : 11.04.2000

(51)Int.Cl.

C09B 11/28  
C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 10-273972

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1998

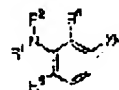
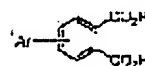
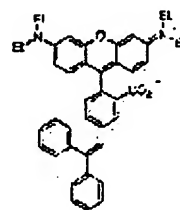
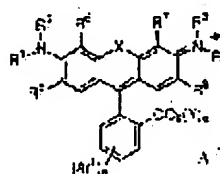
(72)Inventor : IKEDA HIDEJI  
KAWAMURA HISAYUKI  
MIZOGAMI SHIGEAKI  
HIRONAKA YOSHIO

## (54) RHODAMINE DERIVATIVE, COLORING MATTER, COLOR CONVERSION FILM AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rhodamine derivative having a specific chemical structure, capable of exhibiting performances attaining conversion from blue to red in a sufficiently high conversion efficiency.

SOLUTION: This rhodamine derivative is represented by formula I (R1 to R8 and Y are each H, a 1-30C alkyl or a 3-30C cycloalkyl, a 2-30C alkenyl, a 2-30C alkenyl or the like; X is O or S; (p) is 1 or 2; (q) is 1 or 0; Ar1 is a 6-30C aryl containing 6-30C nucleus carbon atoms; A is F-, Cl-, Br- or the like) such as a rhodamine derivative of formula II. The derivative of formula I is obtained by reacting a substituted phthalic acid of formula III or its anhydride with an aminophenol derivative or aminothiophenol derivative of formula IV in a solventless state or in an inert solvent such as 1,2dichlorobenzene, at 160° C to the boiling point of the solvent. A coloring matter, a color conversion film and an organic electroluminescent element can be provided by using the rhodamine derivative of formula I.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-103975

(P2000-103975A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テマコード <sup>*</sup> (参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------------------|
| C 0 9 B 11/28            |       | C 0 9 B 11/28 | E 3 K 0 0 7             |
| C 0 9 K 11/06            | 6 3 5 | C 0 9 K 11/06 | 6 3 5 4 H 0 5 6         |
| H 0 5 B 33/14            |       | H 0 5 B 33/14 | B                       |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 62 頁)

(21)出願番号 特願平10-273972

(22)出願日 平成10年9月28日(1998.9.28)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 池田 秀嗣

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 溝上 恵彬

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74)代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

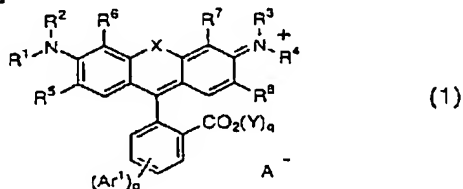
(54)【発明の名称】 ロードミン誘導体および色素、色変換膜ならびに有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 蛍光変換能を有し、かつ高い変換効率において青色から赤色への変換が可能な新規ロードミン誘導体と、該ロードミン誘導体からなる色素、色変換膜および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】 下記一般式で表されるロードミン誘導体。

【化1】

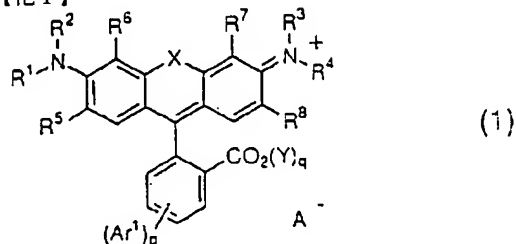


【式中のR<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> およびYは、水素原子、アルキル基などを示し、Xは酸素原子または硫黄原子を示し、A r<sup>1</sup> はアルキル基、アリール基などを示し、pは1または2、qは0または1、Aはカウンターイオンを示す。

## 【特許請求の範囲】

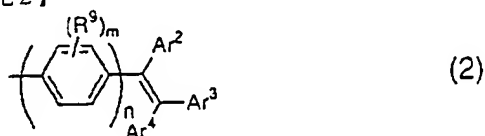
【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるローダミン誘導体。

## 【化 1】



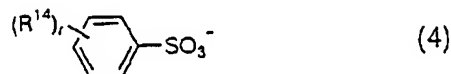
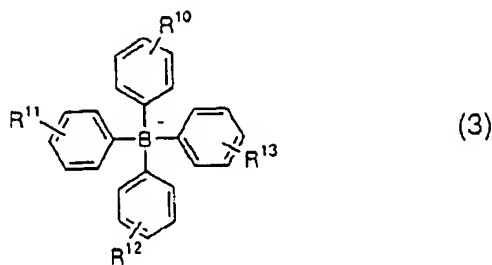
〔式 (1) 中、 $R^1 \sim R^8$  および  $Y$  は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 3～30 のシクロアルキル基、炭素数 2～30 のアルケニル基、炭素数 2～30 のアルキニル基、炭素数 1～30 のハロアルキル基、炭素数 1～30 のアルコシアルキル基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基であり、かつ  $R^1$  と  $R^2$ 、 $R^1$  と  $R^5$ 、 $R^2$  と  $R^6$ 、 $R^3$  と  $R^4$ 、 $R^3$  と  $R^7$  および  $R^4$  と  $R^8$  とは、相互に結合して窒素原子を含む 5 員環または 6 員環を形成していてもよく、 $X$  は酸素原子または硫黄原子であり、 $p$  は 1 または 2 の整数であり、 $q$  は 1 または 0 であり、 $Ar^1$  は、核炭素数 6～30 のアリール基、またはハロゲン原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 1～30 のハロアルキル基、ジアリールアミノ基もしくは炭素数 1～30 のアルコキシ基で置換された核炭素数 6～30 のアリール基または下記一般式 (2)、

## 【化 2】



〔式 (2) 中、 $Ar^2 \sim Ar^4$  は、それぞれ独立に水素原子、核炭素数 6～30 のアリール基、またはハロゲン原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 1～30 のハロアルキル基、ジアリールアミノ基もしくは炭素数 1～30 のアルコキシ基で置換された核炭素数 6～30 のアリール基であり、 $n$  は 0 または 1 の整数であり、 $m$  は 1 から 4 の整数であり、 $R^9$  は、水素原子または炭素数 1～18 のアルキル基である〕で表される置換ビニルフェニル基を表し、 $A$  は  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $1/2 ZnCl_4^{2-}$ 、下記一般式 (3) または下記一般式 (4)、

## 【化 3】



〔式 (3) 中の  $R^{10} \sim R^{13}$  および式 (4) 中の  $R^{14}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 のアルキル基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 3～30 のシクロアルキル基、炭素数 2～30 のアルケニル基、炭素数 2～30 のアルキニル基、炭素数 1～30 のハロアルキル基、炭素数 2～30 のアルコシアルキル基、炭素数 7～30 のアリールアルキル基であり、 $r$  は 1～5 の整数である〕でそれぞれ表されるテトラアリールホウ素イオンまたはスルホネートイオンである。(ただし、 $q$  が 0 の場合には  $A$  は存在しない)〕

【請求項 2】 一般式 (1) における  $X$  が、酸素原子である請求項 1 記載のローダミン誘導体。

【請求項 3】 一般式 (1) における  $R^1 \sim R^8$  が、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1～18 のアルキル基である請求項 1 または 2 記載のローダミン誘導体。

【請求項 4】 一般式 (1) における  $Ar^1$  が、炭素数 6～14 のアリール基である請求項 1～3 のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【請求項 5】 一般式 (2) における  $Ar^2 \sim Ar^4$  が、それぞれ独立に炭素数 6～12 のアリール基である請求項 1～4 のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【請求項 6】 一般式 (1) における  $R^1 \sim R^4$  が、それぞれ独立に水素原子またはエチル基である請求項 1～5 のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【請求項 7】 一般式 (1) における  $R^5 \sim R^8$  が、それぞれ独立に水素原子またはエチル基である請求項 1～6 のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【請求項 8】 一般式 (1) で表されるローダミン誘導体からなる色素。

【請求項 9】 樹脂中に一般式 (1) で表されるローダミン誘導体を含有させてなる色変換膜。

【請求項 10】 一对の電極間に少なくとも有機発光層を挟持させてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機発光層に一般式 (1) で表されるローダミン誘導体を含有させてなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な化学構造を有するローダミン誘導体と、該ローダミン誘導体からなる色素および色変換膜ならびに有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス素子のフルカラー化を実現するのに有用性の高いローダミン誘導体と、それを用いた色素および色変換膜ならびに有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電界発光を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であることからその軽量化や薄型化を図ることが容易である上、低電圧でも駆動できることから、ディスプレイにおける発光素子としての利用が期待されている。

【0003】このように、有機エレクトロルミネッセンス素子は優れた性能を有しているのであるが、フルカラー化されたディスプレイを実現するためには、なお解決すべき課題があり、これを解決するための提案が種々なされている。たとえば、特開昭57-157487号公報においては、赤(R)、緑(G)、青(B)の三原色で発光するエレクトロルミネッセンス材料をマトリックス状に配置する方法を提案しているが、この場合、有機エレクトロルミネッセンス材料は湿式のパターンニングが行い難いため、高精細のディスプレイが作製し難いという難点がある。

【0004】また、特開平1-315988号公報においては、白色発光するエレクトロルミネッセンス素子とカラーフィルターを組合わせて、RGBの三原色を取り出す方法を提案しているが、この場合には、パターンニングは容易であるが、得られる各色の輝度が白色光源輝度よりも著しく減少するという難点がある。さらに、特開平3-152897号公報においては、光源として青色発光するエレクトロルミネッセンス素子を用い、これによって励起された色素の蛍光変換により緑色や赤色の発光を得る方法を提案しているが、この場合には、上記カラーフィルターを用いる場合に較べて、輝度の損失が少ない点で優れた方法であるが、ここで使用されている蛍光変換膜の青色から赤色への変換効率が充分でないという難点がある。

【0005】そして、このような蛍光変換膜には、ローダミン系やフェノキサゾン系の蛍光顔料が用いられているが、既存の化合物では充分に高い変換効率において青色から赤色への変換を達成し得る性能の発現が困難であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術における問題を解消し、充分に高い変換効率において青色から赤色への変換を達成し得る性能を有す

る新規な化合物と、これを用いた色素、色変換膜および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

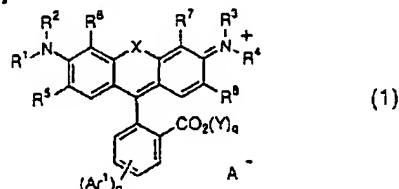
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため種々検討を重ねた結果、特定の化学構造を有する新規なローダミン誘導体を見出した。そして、この新規なローダミン誘導体が高い変換効率において青色光を赤色光に変換するための材料として有用性が高いことを確認し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

〔1〕下記一般式(1)で表されるローダミン誘導体。

## 【0009】

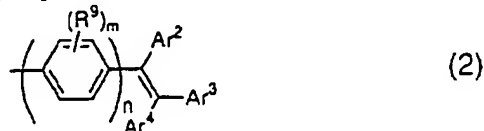
## 〔化4〕



【0010】〔式(1)中、 $R^1 \sim R^8$  およびYは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数3~30のシクロアルキル基、炭素数2~30のアルケニル基、炭素数2~30のアルキニル基、炭素数1~30のハロアルキル基、炭素数1~30のアルコキシアルキル基、炭素数7~30のアリールアルキル基であり、かつ $R^1$ と $R^2$ 、 $R^1$ と $R^5$ 、 $R^2$ と $R^6$ 、 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^3$ と $R^7$ および $R^4$ と $R^8$ とは相互に結合して窒素原子を含む5員環または6員環を形成していてもよく、Xは酸素原子または硫黄原子であり、pは1または2の整数であり、qは1または0であり、 $Ar^1$ は、核炭素数6~30のアリール基、またはハロゲン原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のハロアルキル基、ジアリールアミノ基もしくは炭素数1~30のアルコキシ基で置換された核炭素数6~30のアリール基または下記一般式(2)、

## 【0011】

## 〔化5〕

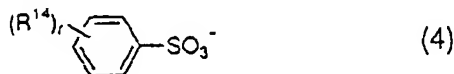
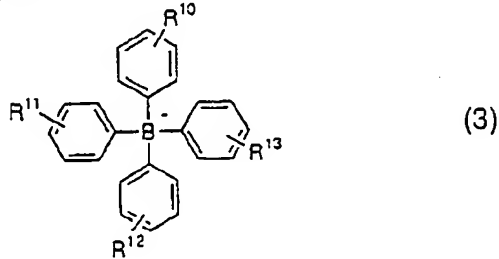


【0012】〔式(2)中、 $Ar^2 \sim Ar^4$  は、それぞれ独立に水素原子、核炭素数6~30のアリール基、またはハロゲン原子、炭素数1~30のアルキル基、炭素数1~30のハロアルキル基、ジアリールアミノ基もしくは炭素数1~30のアルコキシ基で置換された核炭素数6~30のアリール基であり、nは0または1の整数

であり、 $m$ は1から4の整数であり、 $R^9$ は、水素原子または炭素数1～18のアルキル基である)で表される置換ビニルフェニル基を表し、 $A$ は $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $1/2 ZnCl_4^{2-}$ 、下記一般式(3)および下記一般式(4)、

【0013】

【化6】



【0014】(式(3)中の $R^{10} \sim R^{13}$ および式(4)中の $R^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数3～30のシクロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数2～30のアルキニル基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数2～30のアルコキシアルキル基、炭素数7～30のアリールアルキル基であり、 $r$ は1～5の整数である)でそれぞれ表されるテトラアリールホウ素イオンまたはスルホネートイオンである。(ただし、 $q$ が0の場合には $A$ は存在しない)

【2】一般式(1)における $X$ が、酸素原子である前記【1】記載のローダミン誘導体。

【3】一般式(1)における $R^1 \sim R^8$ が、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～18のアルキル基である、前記【1】または【2】記載のローダミン誘導体。

【4】一般式(1)における $Ar^1$ が、炭素数6～14のアリール基である、前記【1】～【3】のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【5】一般式(2)における $Ar^2 \sim Ar^4$ が、それぞれ独立に、炭素数6～12のアリール基である、前記【1】～【4】のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【6】一般式(1)における $R^1 \sim R^4$ が、それぞれ独立に水素原子またはエチル基である、前記【1】～【5】のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【7】一般式(1)における $R^5 \sim R^8$ が、それぞれ独立に水素原子またはエチル基である、前記【1】～【6】のいずれかに記載のローダミン誘導体。

【8】一般式(1)で表されるローダミン誘導体からなる色素。

【9】樹脂中に一般式(1)で表されるローダミン誘導体含有させてなる色変換膜。

【10】一対の電極間に少なくとも有機発光層を挟持させてなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機発光層に一般式(1)で表されるローダミン誘導体含有させてなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のローダミン誘導体は、前記一般式(1)で表されるものであるが、この一般式

(1)中の $R^1 \sim R^8$ が表す炭素数1～30のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2-ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、2-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、コレステリル基などが挙げられる。

【0016】また、式(1)中の $R^1 \sim R^8$ が表す炭素数3～30のシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基、2-デカヒドロナフチル基などが挙げられ、炭素数2～30のアルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、クロチル基、3, 3-ジメチルアリル基、オレイル基などが挙げられ、炭素数2～30のアルキニル基の具体例としては、エテニル基、プロパルギル基などが挙げられ、炭素数1～30のハロアルキル基の具体例としては、クロロメチル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基などが挙げられ、炭素数1～30のアルコキシアルキル基の具体例としては、メトキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル基などが挙げられ、炭素数7～30のアリールアルキル基の具体例としては、ベンジル基、2-フェニルエチル基などが挙げられる。

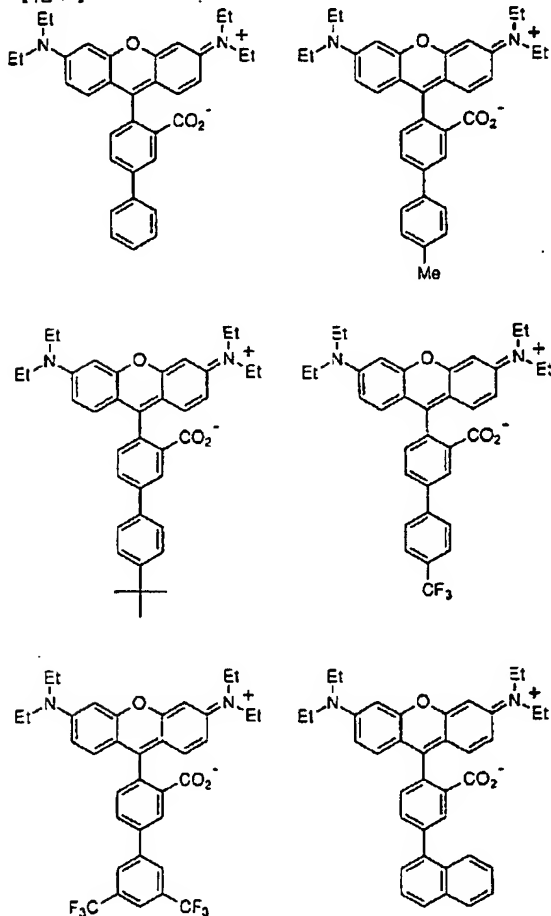
【0017】また、前記式(1)中の $Ar^1$ および前記式(2)中の $Ar^2 \sim Ar^4$ が表す核炭素数6～30のアリール基、またはハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のハロアルキル基、ジアリールアミノ基または炭素数1～30のアルコキシ基で置換された核炭素数6～30のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-トリル基、4-トリル基、4-プロピルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-ペンチルフェニル基、4-ヘキシルフェニル基、 $t$ -ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-( $N$ ,  $N$ -ジフェニルアミノ)フェニル基、4-フェニルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-フェナントリル基、1-アントラセニル基、1-テトラセニル基、1-ピレニル基、1-ペリレニル基、4-ピリジル

基、2-キノリニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-イソプロポキシフェニル基などを挙げることができる。

【0018】さらに、前記式(2)～(4)における $R^9 \sim R^{14}$ が表すアルキル基やアルコキシ基などの具体例は、上記式(1)中の $R^1 \sim R^8$ におけるこれらの具体例と同様な基が挙げられる。つぎに、前記一般式(1)で表されるローダミン誘導体の具体例としては、下記に示すものが好適なものとして挙げられる。なお、下記の構造式中の表示において、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基をそれぞれ表し、これら表示は、後述の実施例での化学構造式の表示も同様である。

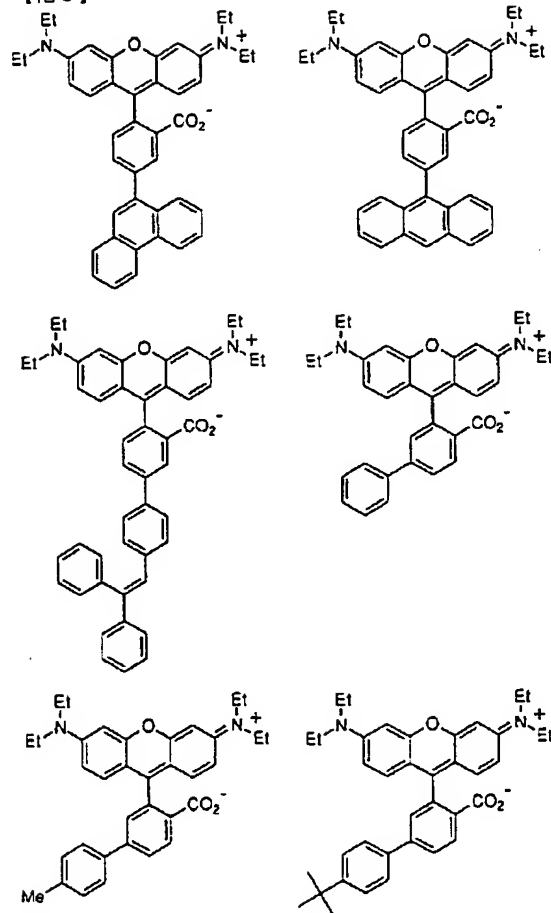
【0019】

【化7】



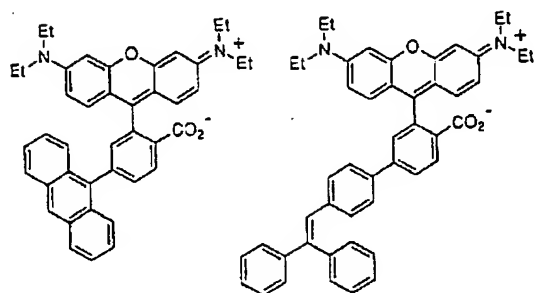
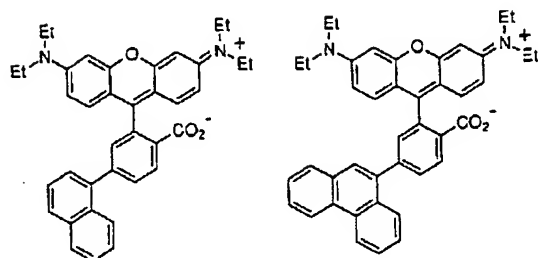
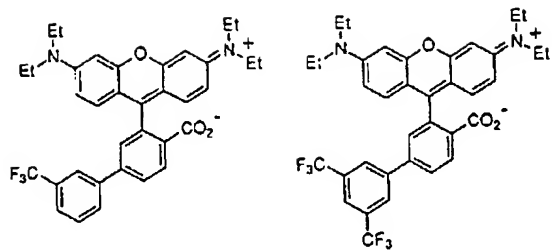
【0020】

【化8】



【0021】

【化9】

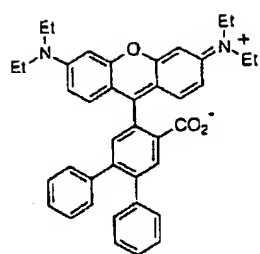


【0022】

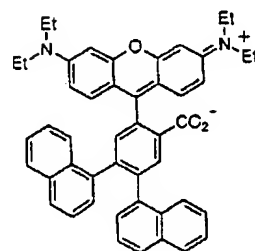
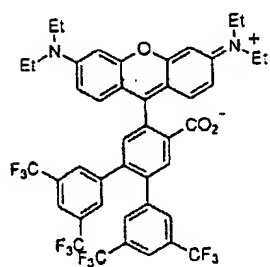
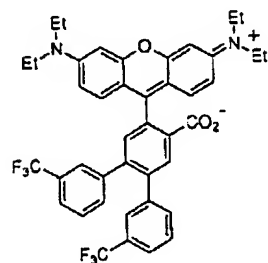
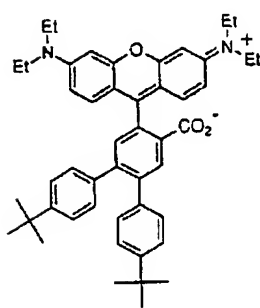
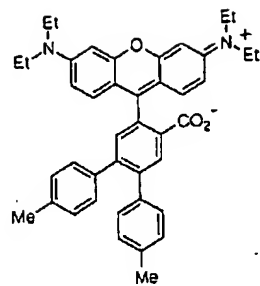
30 【化10】



11



12



【0023】

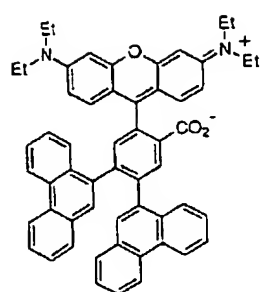
【化11】

30

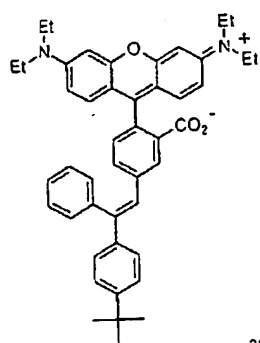
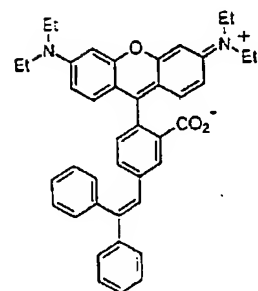
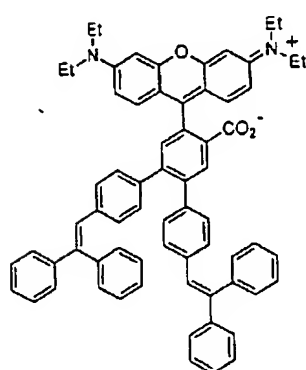
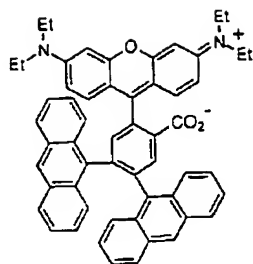
40

50

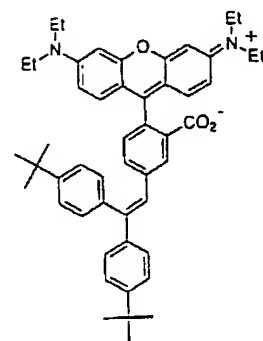
13



14



30



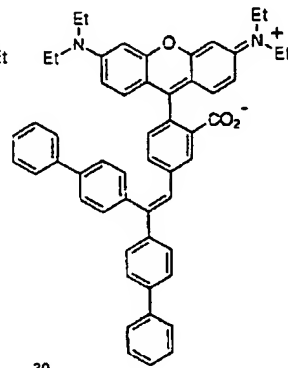
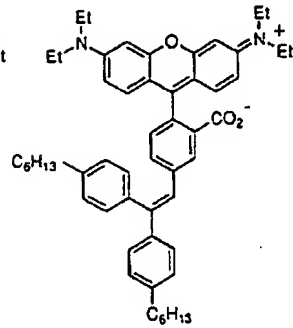
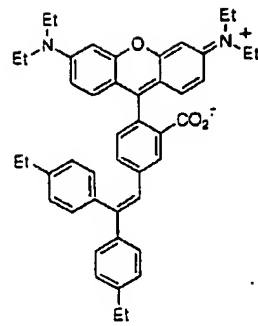
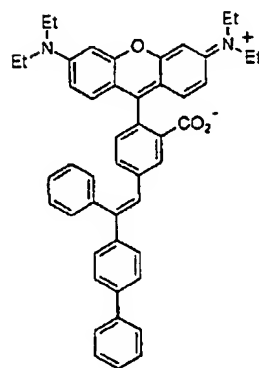
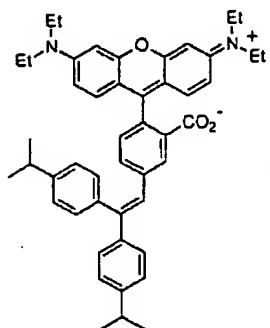
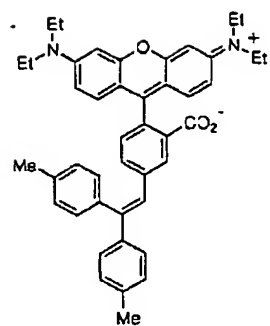
【0024】

【化12】

40

50

15



30

【0025】

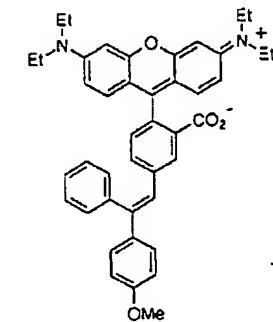
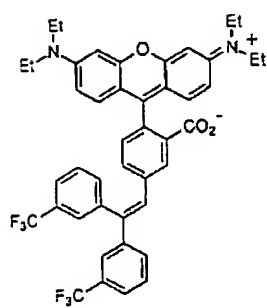
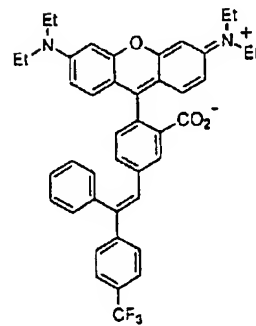
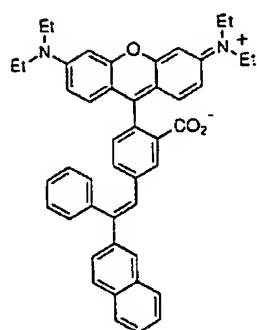
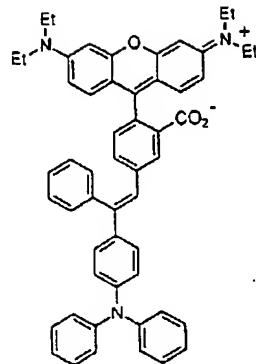
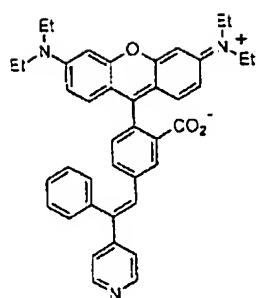
【化13】

40

50

17

18



30

【0026】

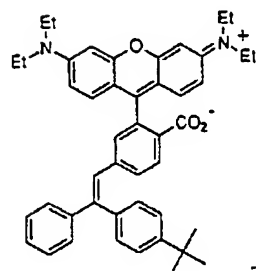
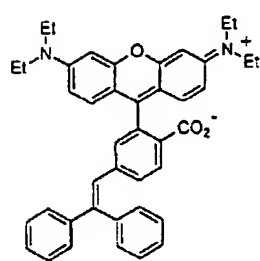
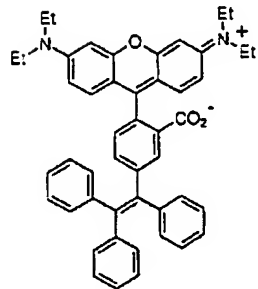
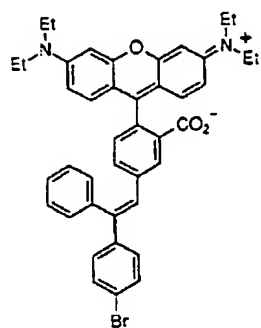
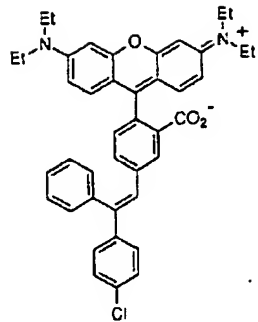
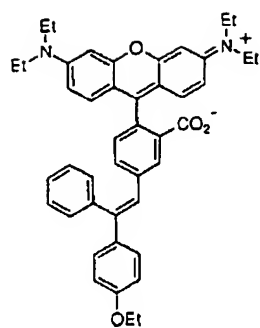
【化14】

40

50

19

20



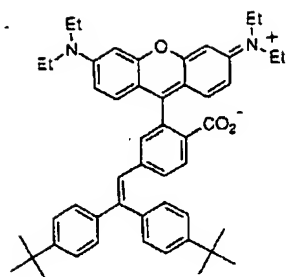
【0027】

30 【化15】

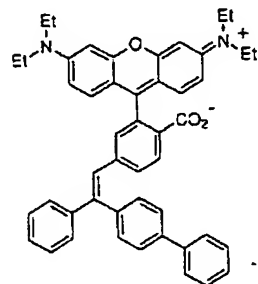
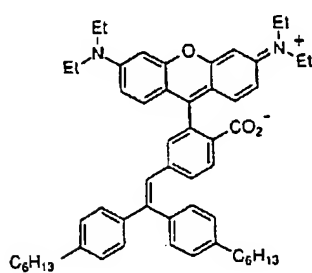
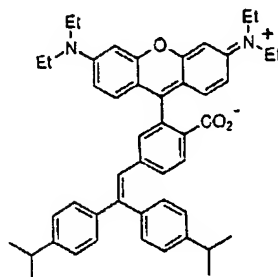
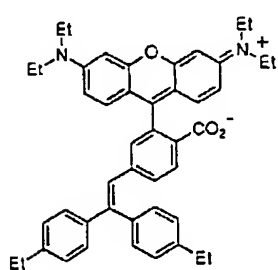
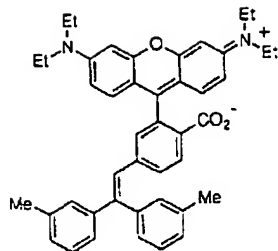
40

50

21



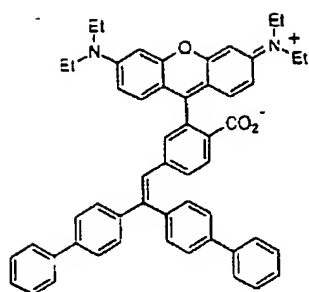
22



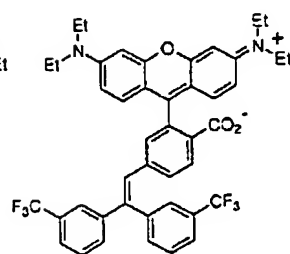
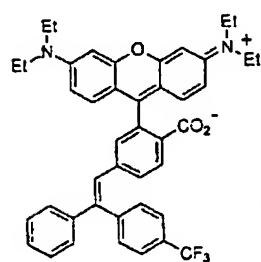
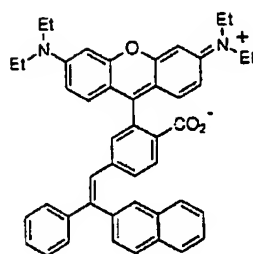
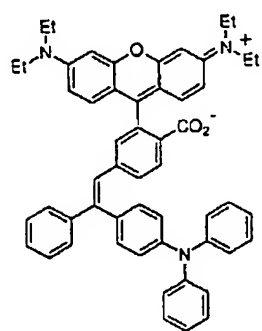
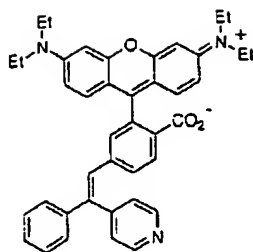
【0028】

30 【化16】

23



24



【0029】

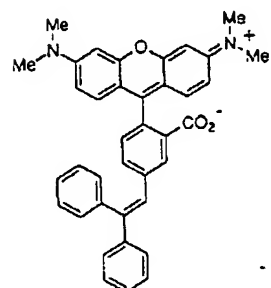
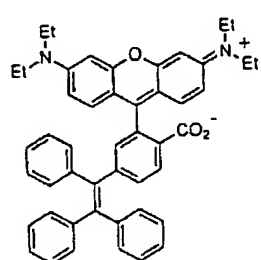
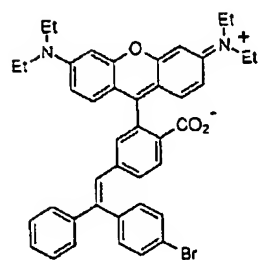
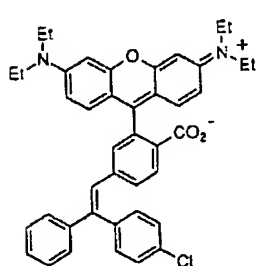
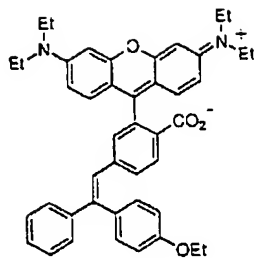
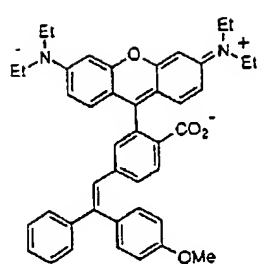
30 【化17】

40

50

25

26



【0030】

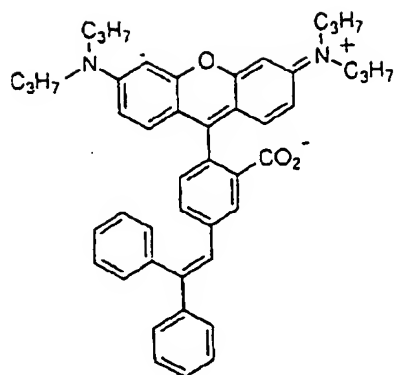
30 【化18】

40

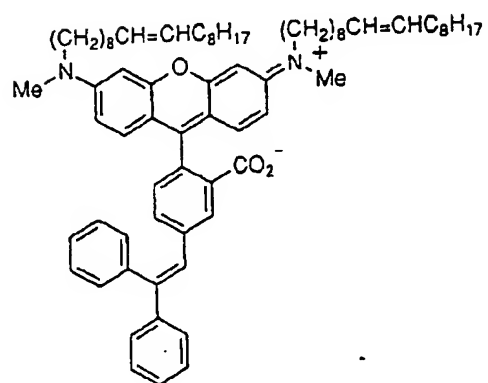
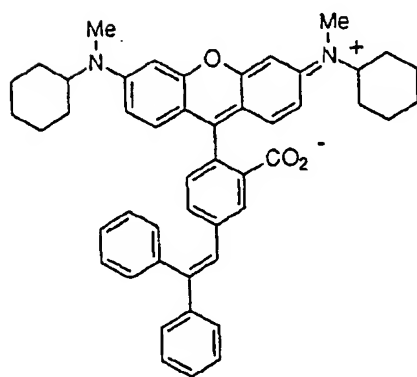
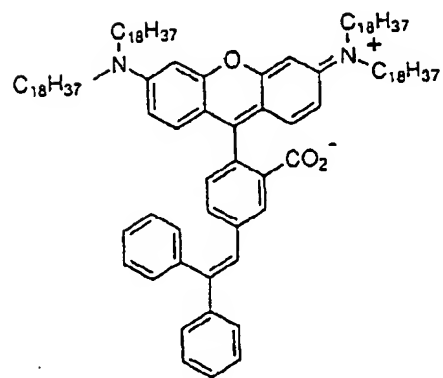
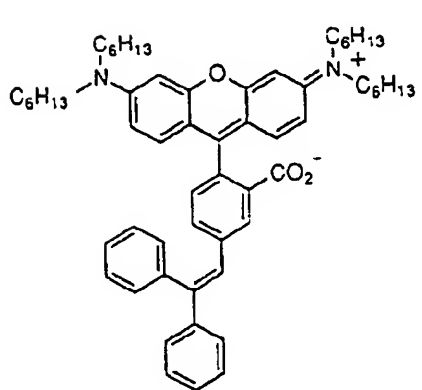
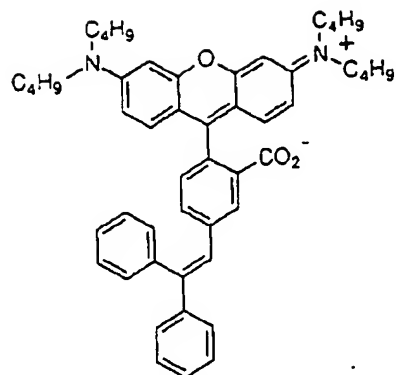
50



27



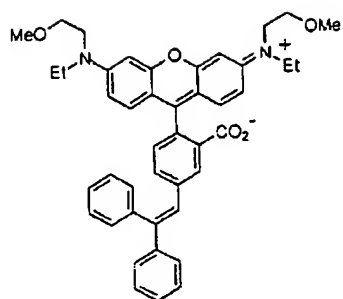
28



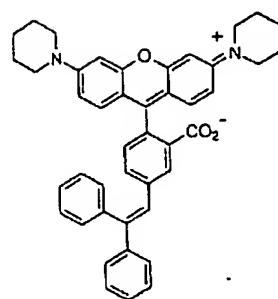
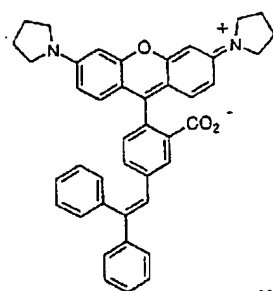
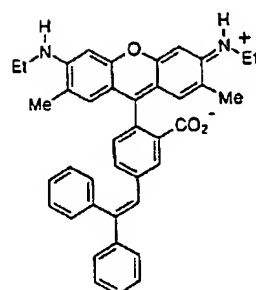
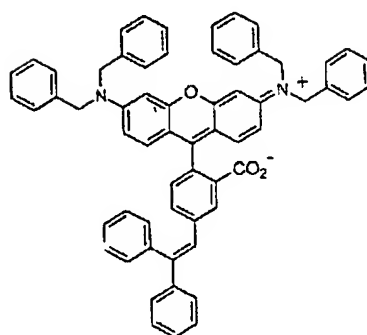
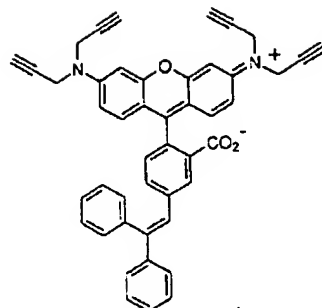
【0031】

40 【化19】

29



30



30

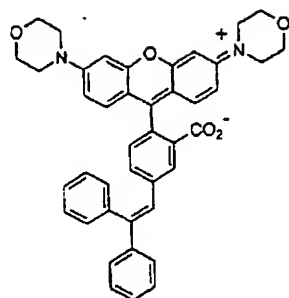
【0032】

【化20】

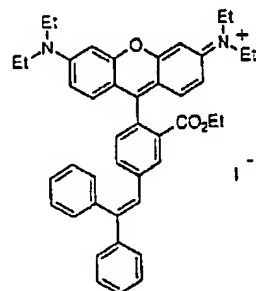
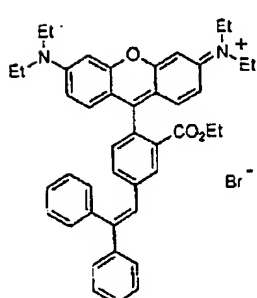
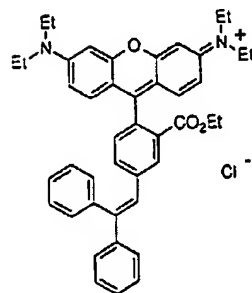
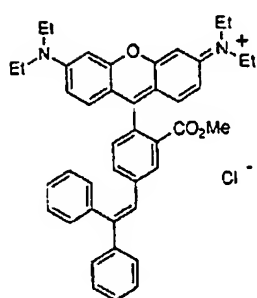
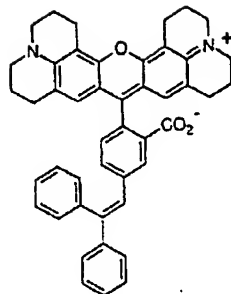
40

50

31



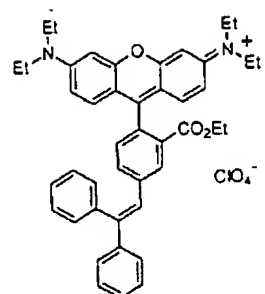
32



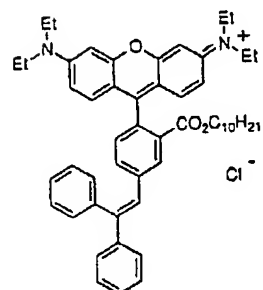
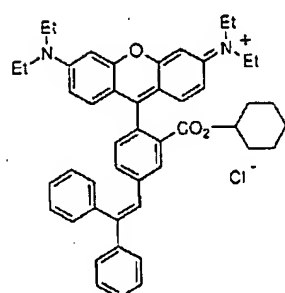
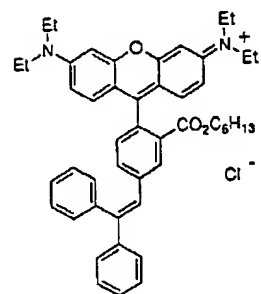
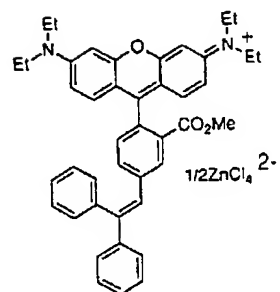
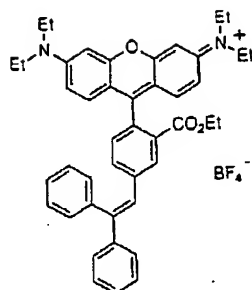
【0033】

30 【化21】

33



34



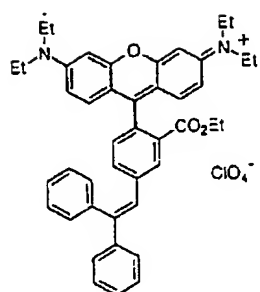
【0034】

30 【化22】

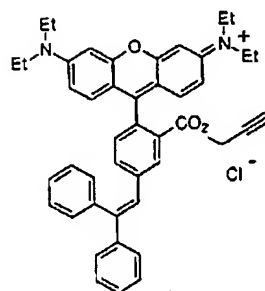
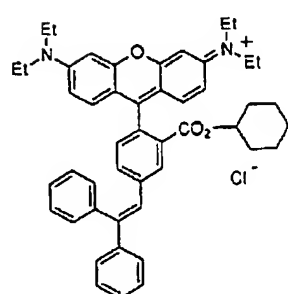
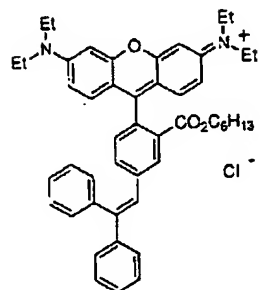
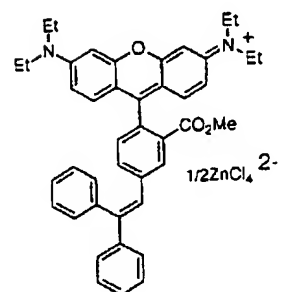
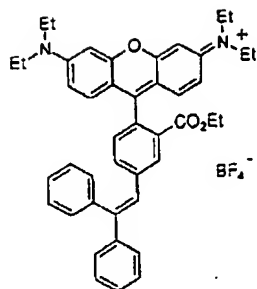
40

50

35



36



【0035】

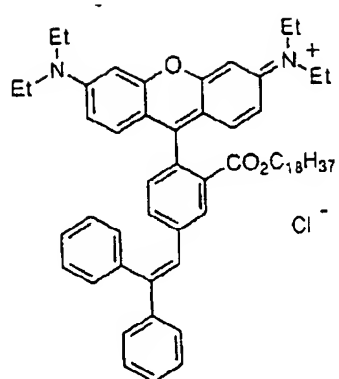
30

【化23】

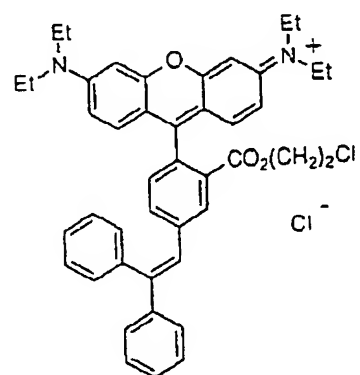
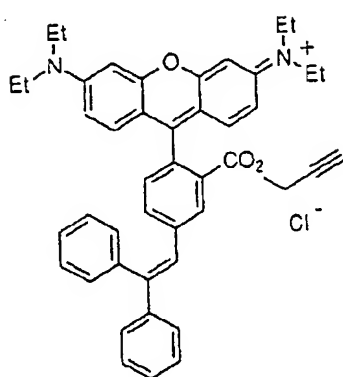
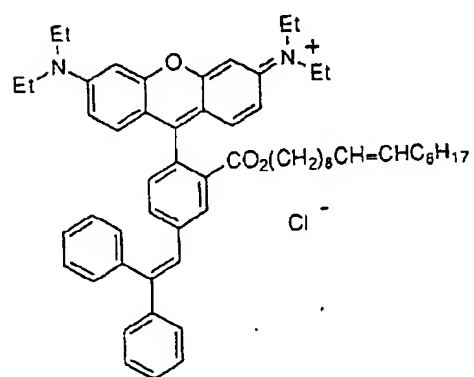
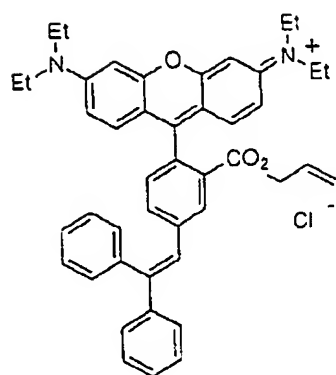
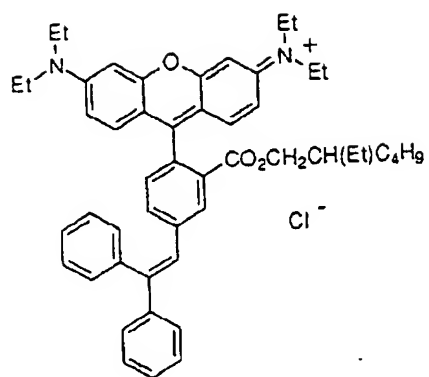
40

50

37



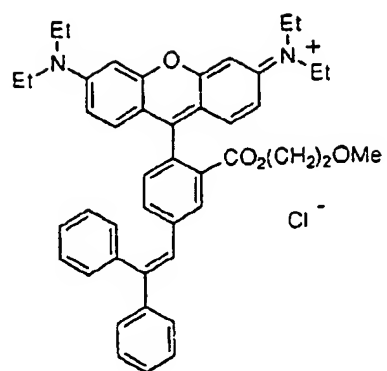
38



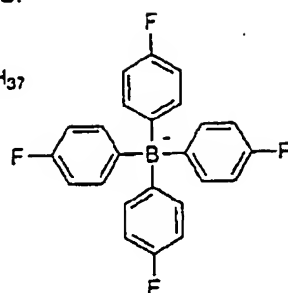
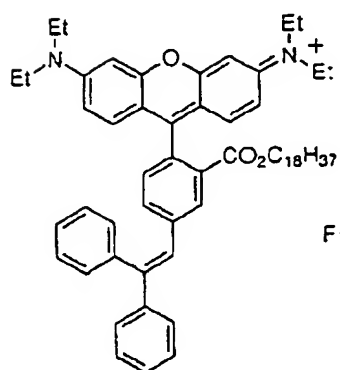
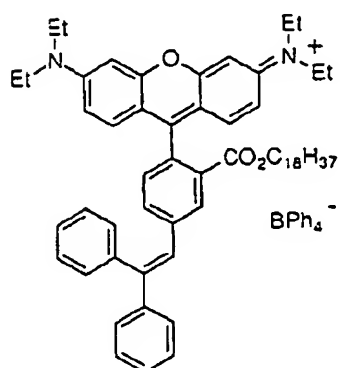
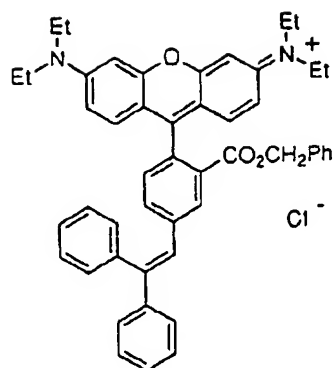
【0036】

【化24】

39



40

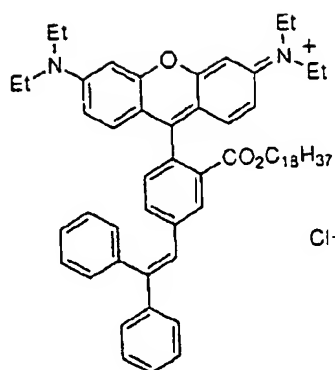


【0037】

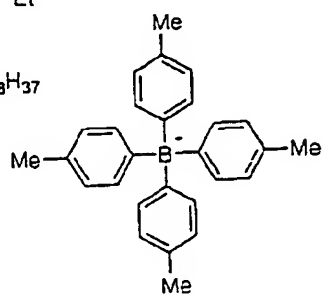
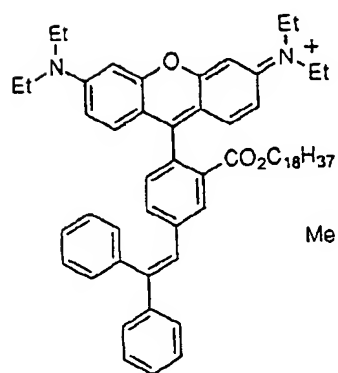
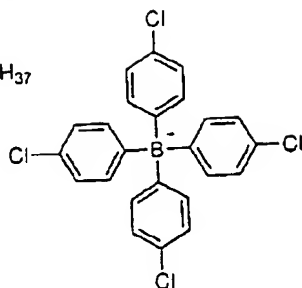
【化25】

40

41



42



【0038】

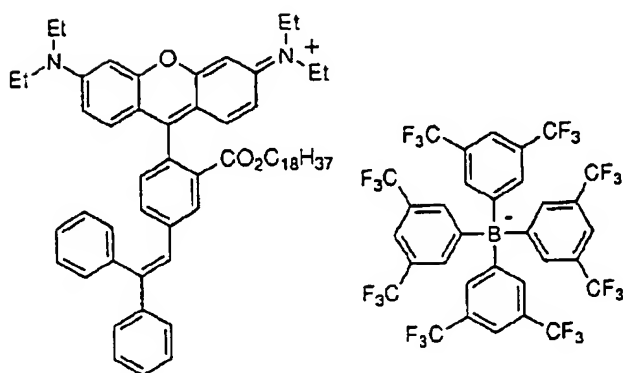
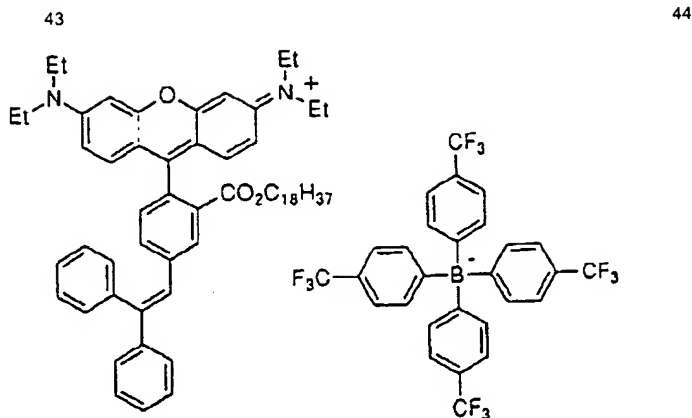
【化26】

30

40

50

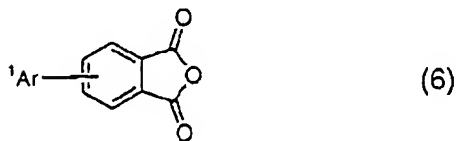
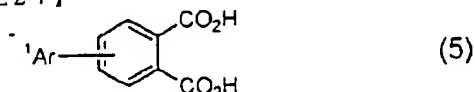




【0039】 つぎに、前記ローダミン誘導体の製造方法は、その合成原料として、下記一般式(5)で表される置換フタル酸または一般式(6)で表される置換無水フタル酸と、下記一般式(7)で表されるアミノフェノール誘導体またはアミノチオフェノール誘導体を、無溶媒または1, 2-ジクロロベンゼンなどの不活性溶媒中、160℃ないし溶媒の沸点の温度において反応させる。

【0040】

【化27】



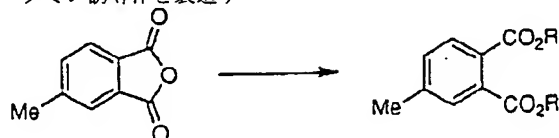
【0041】 【式(5)～(7)中のAr<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、Xは、いずれも前記式(1)におけるAr<sup>1</sup>など同一の意味を有する】 これら一般式(5)

で表される置換フタル酸および一般式(6)で表される酸無水物の具体例としては、4-フェニルフタル酸、4-(4-メチルフェニル)フタル酸、4-(4-トリフルオロメチルフェニル)フタル酸、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フタル酸、4-(1-ナフチル)フタル酸、4-(9-フェナントリル)フタル酸、4-[4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル]フタル酸、4-(3-トリフルオロメチル)フタル酸、4, 5-ジフェニルフタル酸、4, 5-ビス(4-メチルフェニル)フタル酸、4, 5-ビス(1-ナフチル)フタル酸、4-(2, 2-ジフェニルビニル)フタル酸、4-[2-フェニル-2-(4-t-ブチルフェニル)ビニル]フタル酸、4-[2-フェニル-2-(2-ナフチル)ビニル]フタル酸、4-[2-フェニル-2-(4-フェニルフェニル)ビニル]フタル酸、4-[2, 2-ビス(4-t-ブチルフェニル)ビニル]フタル酸、4-[2, 2-ビス(4-n-ヘキシルフェニル)ビニル]フタル酸、4-[2, 2-ビス(4-フェニルフェニル)ビニル]フタル酸、4-[2-フェニル-2-(4-ピリジル)ビニル]フタル酸、4-[2, 2-ビス(3-メチルフェニル)ビニル]フタル酸、4-[2-フェニル-2-(4-ジフェニルアミノフェニル)ビニル]フタル酸およびこれらの酸無水物が挙げられる。

【0042】 また、一般式(7)で表されるアミノフェ

ノール誘導体としては、N, N-ジメチル-3-アミノフェノール、N, N-ジエチル-3-アミノフェノール、N, N-ジブチル-3-アミノフェノール、3-エチルアミノ-4-メチルフェノール、8-ヒドロキシジユロリジン、N-メチル-N-ベンジル-3-アミノフェノール、N-メチル-N-フェニル-3-アミノフェノール、3-(デカヒドロイソキノリン-1-イル)-フェノール、N, N-ジイソブチル-3-アミノフェノール、N-エチル-N-シクロヘキシル-3-アミノフェノール、N, N-ビス(2-エチルヘキシル)-3-アミノフェノール、3-(ピロリジン-1-イル)フェノール、3-(ピペリジン-1-イル)フェノール、3-(モルホリン-1-イル)フェノールなどが挙げられ、アミノチオフェノール誘導体としては、N, N-ジエチル-3-アミノチオフェノール、N, N-ジブチル-3-アミノチオフェノールなどが挙げられる。

【0043】このようにしてローダミン誘導体を製造す



【0046】この場合、硫酸やトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などのプロトン酸を触媒として、不活性溶媒中、溶媒の還流温度で加熱すればよい。この不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒や、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素溶媒を使用すると、生成水を共沸混合物として系外に除くことができ、反応が速やかに進行するので好ましい。また、不活性溶媒を使用することなく、アルコールそのものを溶媒として大過剰に用いることもできる。この場合には、モレキュラーシーブなどを用い、生成水

る際、キサンテン環上の置換基が左右対称な化学構造のローダミン誘導体を合成する場合には、前記フタル酸誘導体1当量に対して、前記アミノフェノール誘導体2当量を反応させればよい。また、キサンテン環上の置換基が左右非対称な化学構造のローダミン誘導体を合成する場合には、前記フタル酸誘導体1当量に対して、1当量のアミノフェノール誘導体を反応させた後、別種のアミノフェノール誘導体を1当量反応させればよい。

【0044】つぎに、この反応に用いる前記一般式

(5) で表される置換フタル酸は、下記の方法により製造することができる。第一の製造方法の一例を示すと、その第一工程においては、下記のごとく、置換基を有する無水フタル酸の酸無水物基をエステル化することによって保護する工程である。

【0045】

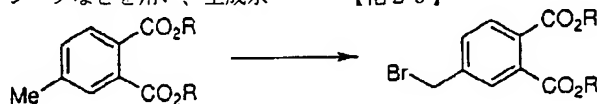
【化28】

を除去しながら反応させると、反応を速やかに進行させることができる。ここで用いるアルコールとしては、メタノールやエタノール、プロパノール、シクロヘキサノールなどの脂肪族飽和アルコール、ベンジルアルコールなどのアラルキルアルコールが好適である。

【0047】ついで、第二工程では、下記のように、エステル化された置換フタル酸の側鎖メチル基をハロゲン化する反応を行う工程である。

【0048】

【化29】

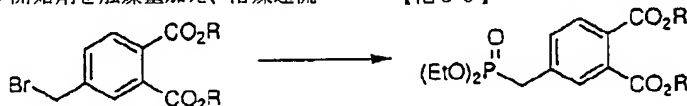


【0049】この場合に用いるハロゲン化剤としては、臭素、N-ブロモスクシンイミドなどが好ましい。そして、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタンなどの不活性溶媒中、過酸化ベンゾイルやアゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル開始剤を触媒量加え、溶媒還流

温度において反応させる。第三工程は、下記のようにハロゲン化された置換フタル酸に、亜りん酸エステル類を反応させてホスホン酸を製造する工程である。

【0050】

【化30】

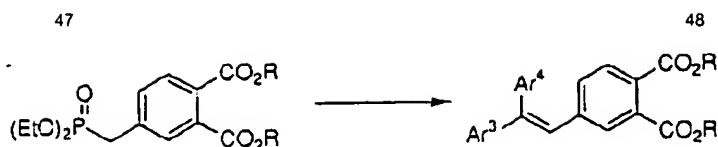


【0051】ここで用いる亜りん酸エステル類としては、亜りん酸トリエチル、亜りん酸トリメチルなどが好ましく、これらを反応させる場合には、無溶媒下、100℃前後の温度で反応させればよい。第四工程は、下記のように、いわゆるホーナー反応によりジアリールケト

ンと亜りん酸エステル類からオレフィンを製造する工程である。

【0052】

【化31】

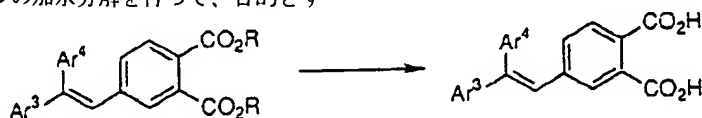


【0053】この反応は、ジメチルスルホキシドなどの不活性溶媒中、カリウム *t*-ブトキシドなどの塩基を加えて、室温で攪拌下に反応させればよい。第五工程は、下記のとおりに、エステルの加水分解を行って、目的とす

るフタル酸誘導体を得る工程である。

【0054】

【化32】



【0055】ここでは、メタノール、エタノールなどの両親媒性溶媒中、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を加えて、溶媒の還流温度において反応させればよい。また、このフタル酸誘導体から、前記一般式(5)で表される無水フタル酸を製造する場合には、上記で得たフタル酸誘導体に、通常使用される無水酢酸や五酸化リンなどの脱水剤を加え、トルエン、キシレンなどの不活性溶媒中、室温ないし溶媒の還流温度で反応させればよい。

【0056】また、別法として、以下に示す第二の方法によって、フタル酸誘導体を製造することもできる。この場合の第一工程においては、下記のように、アリールハライドを典型金属化合物に変換する反応である。

【0057】

【化33】



【0058】上記式で、典型金属Mの具体例としては、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{ZnCl}$ が挙げられる。ここで、有機ホウ素化合物[Mが、 $\text{B}(\text{OH})_2$ ]に変換する場合、まずアリールハライドを、エーテルやテトラヒドロフランなどの不活性溶媒中、ブチルリチウム、金属リチウムなどのリチオ化剤でリチオ化した後、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリメチルなどのホウ酸エステルと反応させてアリールホウ酸エステルとする。ついで、これを塩酸水溶液などで加水分解することにより、有機ほう素化合物を得ることができる。

【0059】なお、アリールホウ酸エステルを得る別法として、金属マグネシウムとアリールハライドを反応させアリールグリニャール試薬とした後、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリメチルなどのホウ酸エステル類と反応させる方法を採用してもよい。また、アリールハライドとジボロン酸ピナコールエステルを、触媒量のビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンパラジウムジクロリドと三倍量の酢酸カリウムの存在下に、ジメチルスルホキシドを溶媒として、約80℃に加熱してアリールボロン酸ピナコールエステルとし、これを塩酸水溶液などにより加水分解する方法を採用してもよい。

【0060】また、有機スズ化合物[Mが、 $\text{Sn}(\text{C}_4$

$\text{H}_9)_3$ ]に変換する場合には、アリールハライドを、エーテルやテトラヒドロフランなどの不活性溶媒中、ブチルリチウム、金属リチウムなどのリチオ化剤でリチオ化した後、トリブチルクロロスズなどを反応させる方法を採用することにより、有機スズ化合物を得ることができる。

【0061】なお、このアリールスズ化合物を得る別法として、金属マグネシウムとアリールハライドを反応させアリールグリニャール試薬とした後、これにトリブチルクロロスズなどを反応させる方法を採用してもよい。さらに、有機亜鉛化合物[Mが、 $\text{ZnCl}$ ]に変換する場合には、アリールハライドを、エーテルやテトラヒドロフランなどの不活性溶媒中、ブチルリチウム、金属リチウムなどのリチオ化剤でリチオ化した後、無水塩化亜鉛などを反応させることにより、有機亜鉛化合物を得ることができる。

【0062】なお、このアリール亜鉛化合物を得る別法として、金属マグネシウムとアリールハライドを反応させアリールグリニャール試薬とした後、これに無水塩化亜鉛などを反応させる方法を採用してもよい。つぎに、第二工程では、下記のように、ハロゲン化されたフタル酸無水物をエステル化することにより保護する工程である。

【0063】

【化34】



【0064】この工程においては、硫酸などのプロトン酸を触媒として、不活性溶媒中、溶媒の還流温度において上記エステル化を行うことができる。ここで用いる不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒やクロロホルムなどのハロゲン系炭化水素溶媒を用いると、生成する水を共沸混合物として系外に除去できるので、反応が速やかに進行することから好ましい。また、この不活性溶媒を使用することなく、アルコールを溶媒として大過剰に用いることもでき

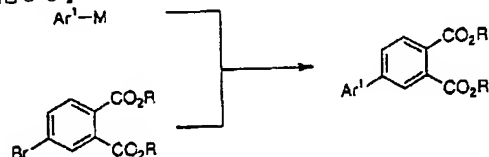
49

る。この場合には、モレキュラーシーブなどを用いると、生成水を除去することができるので、反応が速やかに進行する。ここで用いるアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、シクロヘキサノールなどの脂肪族飽和アルコールや、ベンジルアルコールなどのアラルキルアルコールが好適である。

【0065】つぎに第三工程では、下記のとおり、ハロゲン化フタル酸エステルと上記典型金属化合物との遷移金属触媒によるカップリング反応である。

【0066】

【化35】



【0067】この反応において、典型金属化合物が有機ホウ素化合物 [Mが、B(OH)<sub>2</sub>] の場合は、一般に鈴木反応と呼称されており、ハロゲン化されたフタル酸エステルと有機ホウ素化合物を、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)や、酢酸パラジウム(II) + トリス(o-トリル)ホスフィンなどのパラジウム化合物を触媒とし、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液などの無機塩またはトリエチルアミンなどの有機塩基を使用し、トルエンやジメチルホルムアミド、ジメトキシエタンなどの不活性溶媒中で加熱することにより反応させることができる。

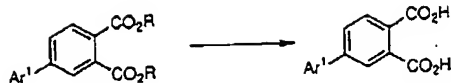
【0068】典型金属化合物がスズ化合物 [Mが、Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>] の場合は、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒中、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)などのパラジウム化合物を触媒として、溶媒の沸点付近に加熱することによってカップリング反応を行うことができる。典型金属化合物が有機亜鉛化合物 [Mが、ZnCl] の場合は、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒中、1,1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセンパラジウム(II)ジクロリドなどのパラジウム化合物を触媒として、溶媒の沸点付近に加熱することによってカップリング反応を行うことができる。この場合、助触媒として沃化銅などを加えると反応が速やかに進行する。

【0069】第四工程は、下記のようにエステルの加水分解する工程であり、エタノールなどの両親媒性溶媒中、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液を加えて、溶媒の還流温度に加熱して反応させることにより、目的の化合物が得られる。

【0070】

【化36】

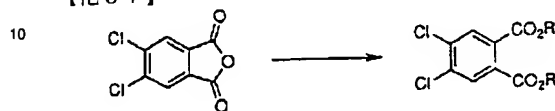
50



【0071】また、前記一般式(1)におけるAr<sup>1</sup>を2個有する化合物を得る場合には、つぎに示すような方法によればよい。第一工程では、たとえばジクロロ無水フタル酸を用いて、これをエステルに変換する。

【0072】

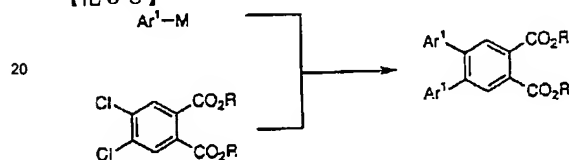
【化37】



【0073】第二工程においては、下記のとおりジハロゲン化フタル酸エステルと上記典型金属化合物とのカップリング反応を行う。

【0074】

【化38】

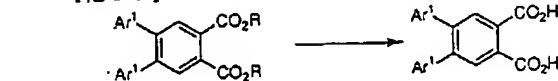


【0075】この反応は、基本的にはさきに述べた鈴木反応と同じ反応条件下で達成されるが、ジクロロフタル酸エステルの場合はクロロ基の反応性が低いため、たとえば1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンニッケル(II)ジクロリドや、酢酸パラジウム(II) + 1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン + フッ化セシウム/N-メチルピロリドンの系で反応を行なうのが好ましい。

【0076】第三工程は、下記のようにエステルの加水分解を行う工程であり、上記の加水分解工程と同様に行えばよい。

【0077】

【化39】



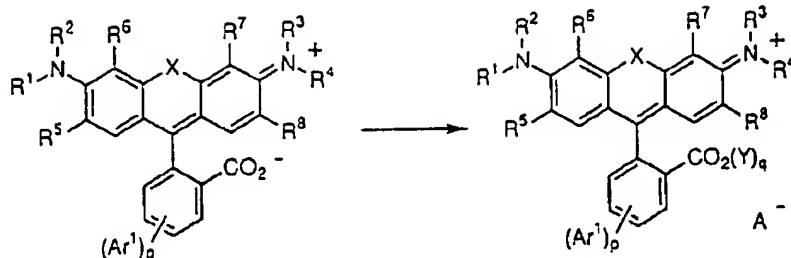
【0078】つぎに、このようにして得られたローダミン誘導体は、下記のように、これをエステル化することにより、ローダミン誘導体のエステルを得ることができる。そして、さらにイオン交換反応を行なうことにより、種々の対イオンを有する化合物に変換することが可能である。

【0079】

【化40】

51

52



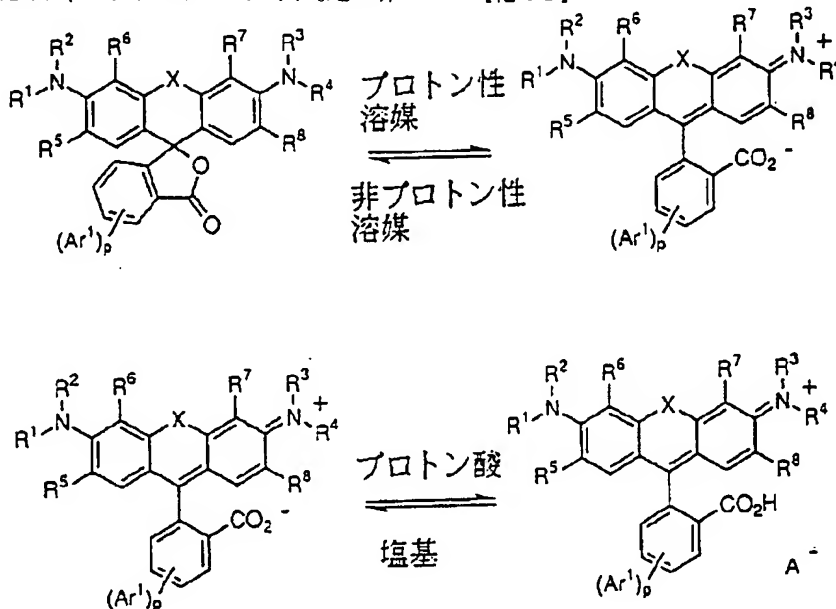
【0080】ここで用いるエステル化剤としては、たとえば、ジメチル硫酸などの硫酸エステル類、ベンゼンスルホン酸エステル、トルエンスルホン酸エステル、クロロベンゼンスルホン酸エステル、プロモベンゼンスルホン酸エステルなどが好適である。このエステル化に際して用いる溶媒としては、ローダミンのカルボキシル基の求核性を高めるために、ジメチルホルムアミドなどの非

10 プロトン性極性溶媒が好ましい。

【0081】一般にローダミン誘導体は、溶媒の性質や酸、塩基などにより、下記のように、互変異性体を生成する。これらすべての互変異性体およびこれらの混合物も本発明のローダミン誘導体に含まれる。

【0082】

【化41】



【0083】ここで、プロトン性溶媒とは、ヘテロ原子に結合したプロトンをもつ溶媒のことであり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、ブチルアミン、ジエチルアミン、ピペリジン、モルホリン、アニリンなどの脂肪族あるいは芳香族の一級アミンや二級アミンが挙げられる。また、非プロトン性溶媒とは、上記以外の溶媒のことであり、例えばクロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、メチルt-ブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられ

る。

【0084】また、プロトン酸としては、例えば塩酸、臭化水素酸、硫酸、過塩素酸などの鉱酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸類、酢酸、トリフルオロ酢酸などのカルボン酸類が挙げられる。そして、塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、アニリンなどの有機塩基が挙げられる。

【0085】つぎに、本発明における色素は、前記一般式(1)で表される化学構造を有するローダミン誘導体からなる色素である。そして、このローダミン系色素を樹脂中に分散させることによって、本発明の色変換膜を得ることができる。この色変換膜は、光源からの光によ

り励起された場合に発光する。

【0086】本発明の色変換膜においては、前記一般式(1)で表される化学構造を有するローダミン系色素を樹脂中に分散させるのであるが、これ以外の色素を同時に樹脂中に分散させてもよい。本発明の色素と併用してもよい色素としてはクマリン系色素やペリレン系色素、フタロシアニン系色素、スチルベン系色素、シアニン系色素、ポリフェニレン系色素、前記一般式(1)で表される以外の化学構造を有するローダミン系色素などがある。

【0087】これらの色素を分散させる樹脂としては、可視光の透過率が50%を超える透明度を有し、かつ熱膨張率が小さいものが好ましい。さらに、色変換膜をパターン加工し平面的に分離配置するために、フォトリソグラフィ法が適用できる感光性樹脂が好ましい。このような条件を満足するものとしては、例えばアクリル酸系、メタクリル酸系、ポリケイ皮酸ビニル系、環ゴム系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また、印刷法による場合には、透明な樹脂を用いた印刷インキ(メジウム)が好適に用いられる。これら樹脂の具体例をあげれば、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂のオリゴマーまたはポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどがある。さらに、その他にも芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などを用いてもよい。これらの樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0088】本発明の色変換膜は、上記色素を樹脂中に分散して透光性基板上に製膜する方法によって製造する。この場合、樹脂に分散させる色素の含有割合は、通常、0.01~10重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%である。また、製膜方法については、とくに制約はなく、通常のキャスト法、スピンコート法、蒸着法、電解法、印刷法などを採用すればよいが、これらの中でも特にスピンコート法が好適である。

【0089】このようにして製膜される色変換膜の膜厚は、入射光を所望の波長に変換するため、これに必要な膜厚とする必要がある。この膜厚としては、通常、1~100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~20 $\mu\text{m}$ の範囲内において適宜選定される。また、この色変換膜の製膜時に用いられる透光性基板としては、波長400~700nmの可視光領域の光の透過率が50%以上であり、かつ平滑な基板であるものが好ましい。このような透光性基板としては、たとえば、ガラス基板や合成樹脂板が用いられる。ガラス板としては、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミケイ酸ガ

ラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などが挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂などが挙げられる。

【0090】この色変換膜は、有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたディスプレイをフルカラー化する際に使用され、その場合の光源としては有機エレクトロルミネッセンス素子が好適であるが、これに限定されるものではなく、例えばLED、冷陰極管、無機エレクトロルミネッセンス素子、蛍光灯、白熱灯などであってもよい。

【0091】そして、この色変換膜を透過する光の品位をさらに改善するには、所望の波長に変換する別のカラーフィルターを併設し、色純度を調整することにより、さらに高精細化を図ることができる。ここで併設するカラーフィルターとしては、例えばペリレン系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料などを1種単独で、あるいは2種以上を混合した色素のみを用いたカラーフィルター、またはこれら色素をバインダー樹脂中に溶解させてカラーフィルターに成形したものを用いることができる。

【0092】つぎに、この色変換膜を使用する際の形態としては、下記の構成がある。

- (1) 光源/色変換膜
- (2) 光源/透光性基板/色変換膜
- (3) 光源/色変換膜/透光性基板
- (4) 光源/透光性基板/色変換膜/透光性基板
- (5) 光源/色変換膜/カラーフィルター
- (6) 光源/透光性基板/色変換膜/カラーフィルター
- (7) 光源/色変換膜/透光性基板/カラーフィルター
- (8) 光源/透光性基板/色変換膜/透光性基板/カラーフィルター
- (9) 光源/透光性基板/色変換膜/カラーフィルター/透光性基板
- (10) 光源/色変換膜/カラーフィルター/透光性基板

ここで例示した構成は、個々の構成要素を順次積層して作成してもよいし、貼合わせて作成してもよい。

【0093】つぎに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、一対の電極間に少なくとも発光層を挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、その発光層などに前記一般式(1)で表される化学構造を有するローダミン誘導体を含むさせてなる有機エレクト

トルミネッセンス素子である。この有機エレクトロルミネッセンス素子は、これを作製する材料および素子構成については従来の有機エレクトロルミネッセンス素子と同様である。

【0094】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について、その素子構成の代表的な例を示すと、下記のとおりである。

- ① 陽極／発光層／陰極
- ② 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- ③ 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- ④ 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- ⑤ 陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- ⑥ 陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- ⑦ 陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- ⑧ 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

そして、前記一般式(1)で表される化学構造を有するローダミン誘導体は、上記の構成要素のうちのいずれかの層に含有させる。このローダミン誘導体の含有割合は、0.01～50モル%、好ましくは0.01～10モル%である。この含有割合は、ローダミン誘導体を含有させた層のみに関する含有割合を示す値である。

【0095】この有機エレクトロルミネッセンス素子は、透光性基板の上に形成する。この透光性基板は、前記色変換膜の製膜時に用いる透光性基板と同様の材質のものを適宜選択して使用すればよい。つぎに、上記陽極としては、仕事関数の大きい、たとえば4エレクトロンボルト以上の金属や合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好適に用いられる。この電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性材料が挙げられる。そして、これらの電極物質は、蒸着法やスパッタリング法などの方法により、上記透光性基板の上に薄膜を形成させて、これを陽極とする。

【0096】このようにして形成された陽極より、発光層からの発光を取り出す場合、陽極の該光に対する透過率が10%よりも大となるようにするとよい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下となるようにするのが好ましい。そして、前記性能を確保するためには、陽極の材料にもよるが、陽極の膜厚としては、通常10nm～1μm、好ましくは10～200nmの範囲で選択すればよい。

【0097】つぎに、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層については、下記の機能を併せ持つものが好適に用いられる。

- 1) 注入機能；電界印加時に、陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能
- 2) 輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

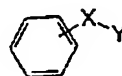
3) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光に繋げる機能

ただし、この場合、正孔の注入され易さと電子の注入され易さには違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送機能には大小があってもよいが、いずれか一方の電荷を移動させることが好ましい。

【0098】つぎに、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いる発光材料は、主として有機化合物であり、これらは希望する色調に適合するものを適宜選択して使用する。このような観点から、具体的な色調と化合物の関係を分類すると下記のとおりである。紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記の一般式

【0099】

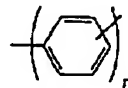
【化42】



【0100】〔式中のXは、下記

【0101】

【化43】



【0102】(式中のnは2～5の整数を示す)で表される基を示し、Yは、下記

【0103】

【化44】



【0104】で表される基を示す。〕で表される化合物が好適に使用される。さらに、この一般式で表される化合物において、その式中のフェニル基、フェニレン基、ナフチル基に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基などの置換基を1個または複数個有するものであってもよい。また、この式中の芳香環の相互間に飽和5員環、6員環を形成した化合物であつてもよい。さらに、これらフェニル基、フェニレン基、ナフチル基の結合位置はパラ位において相互に結合したものが、透光性基板との結合性がよく、平滑な蒸着膜を形成することから特に好ましい。

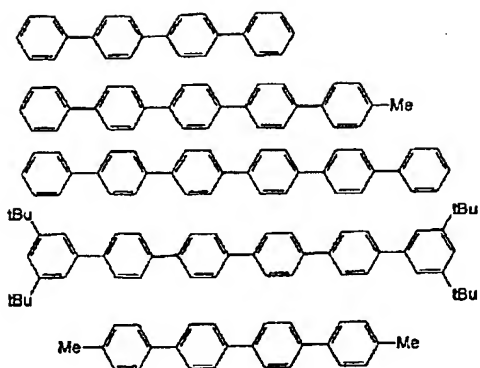
【0105】上記式で表される化合物についての具体例を示せば、下記のとおりである。

【0106】

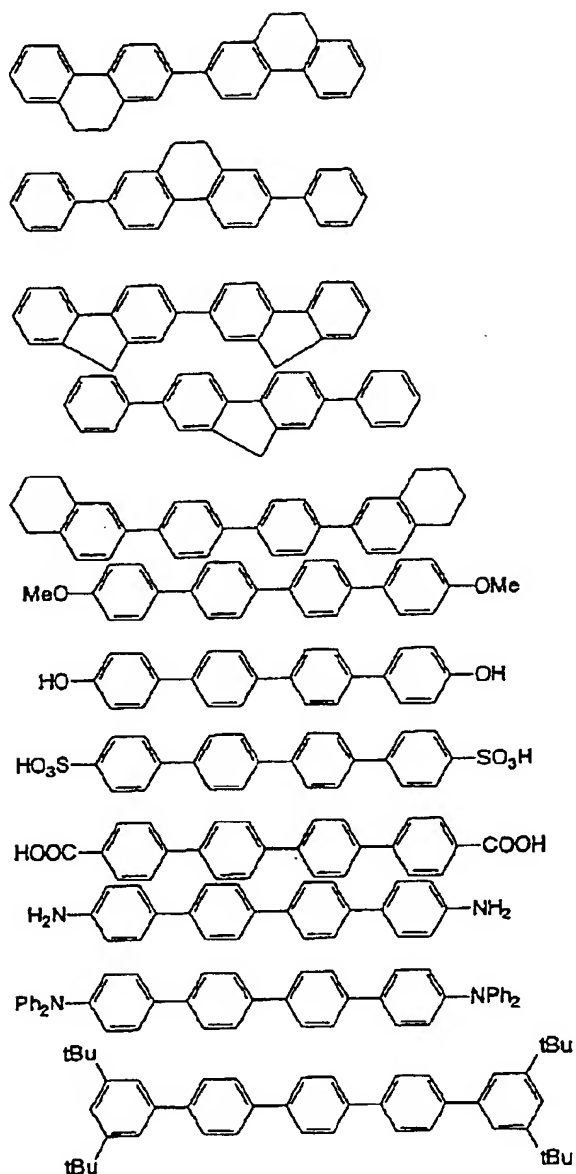
【化45】

【0107】

【化46】



10



【0108】これら化合物の中でも、特に p-クオターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体が好ましい。また、青色から緑色の発光を得るには、たとえばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオ

キサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を使用すればよい。

【0109】これら化合物の具体例としては、たとえば



特開昭59-194393号公報に記載の化合物やケミストリー オブ シンセティック ダイズ (1971) の628~637頁および640頁に記載の化合物を用いることができる。また、金属キレート化オキシノイド化合物としては、特開昭63-295695号公報に記載の化合物を用いることができ、その代表例として、トリス (8-キノリノール) アルミニウムなどの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビントリジオンなどが用いられる。またスチリルベンゼン系化合物としては、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に記載の化合物を用いることができる。また、特開平2-252793号公報に記載のジスチリルピラジン誘導体や、欧州特許第0387715号明細書に記載のポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることもできる。

【0110】さらに、上記の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物の他に、たとえば、1,2-フタロペリノン [J. Appl. Phys., 第27巻, L713 (1988年)]、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン [以上、Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年)]、ナフタリイミド誘導体 (特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体 (特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体 (特開平2-216791号公報、第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らが開示したオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体 (特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体 (特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体 (特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体 (特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体 (Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799 (1990年)、クマリン系化合物 (特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982 (1991) に記載されている高分子化合物なども、発光層の材料として用いることができる。

【0111】本発明では、特に発光層の材料として、芳香族ジメチリデン系化合物 (欧州特許第0388768号明細書、特開平3-231970号公報) を用いることが好ましい。具体例としては、4, 4'-ビス (2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル) ビフェニル、4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニルおよびそれらの誘導体を用いることができる。また、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式 (Rs-Q)<sub>2</sub>-Al-O-L [ただし、Lはフェニル部分を含む炭素原子6~24個の炭化水素基であり、O-Lはフェノラート配位子であり、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、Rsはアルミニウム原子

に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す] で表される化合物を用いることもできる。具体的には、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (パラフェニルフェノラート) アルミニウム (III)、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (1-ナフトラート) アルミニウム (III) などを用いることができる。

【0112】さらに、特開平6-9953号公報に記載されているドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得るようにしてもよい。この場合、ホストとしては上記の発光材料、ドーパントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記に記載のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。具体的にはホストとして、ジスチリルアアリーレン骨格の発光材料、特に好ましくは、4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル、ドーパントとしてはジフェニルアミノビニルアアリーレン、特に好ましくは、N, N-ジフェニルアミノビニルベンゼンを用いることができる。

【0113】つぎに、白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、たとえば下記のものを用いることができる。

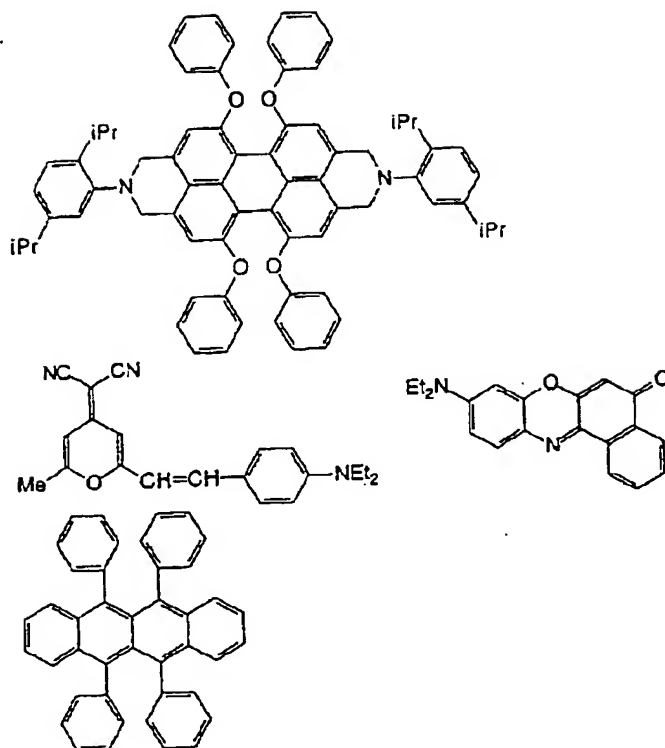
- 1) 有機エレクトロルミネッセンス積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの (欧州特許第0390551号公報)
- 2) 1) と同じくトンネル注入を利用する素子で、具体例として白色発光素子を用いるもの (特開平3-230584号公報)
- 3) 二層構造の発光層からなるもの (特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報)
- 4) 発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの (特開平4-51491号公報)
- 5) 青色発光体 (蛍光ピーク380~480nm) と緑色発光体 (480~580nm) とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含有させた構成のもの (特開平6-207170号公報)
- 6) 青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色発光体を含有する構成のもの (特開平7-142169号公報)

これらの中では、5) の構成のものがとくに好ましく用いられる。

【0114】また、赤色発光体としては、本発明のローダミン系色素を用いることが好ましいが、これ以外のものを併用することができる。本発明のローダミン系色素と併用するのに好適な赤色発光体としては、たとえば下記のものがある。

【0115】

【化47】



【0116】つぎに、上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、たとえば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。この分子堆積膜は、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜であり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

【0117】また、樹脂などの結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することにより発光層を形成（特開昭57-51781号公報参照）することもできる。このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常、5nm～5μmの範囲が好ましい。この発光層は、上記材料の1種または2種以上からなる一層で構成してもよいし、また、前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層した構造を有するものであってもよい。

【0118】つぎに、正孔注入層については、必ずしも本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に必要なものではないが、発光性能の向上のために用いた方が好ましいものである。この正孔注入層は、発光層への正孔注入を促進し、あるいは容易にする層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料を

用いて構成することが好ましく、さらに正孔の移動度が、たとえば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。

【0119】このような正孔注入材料については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来から、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、エレクトロルミネッセンス素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。この正孔注入材料の具体例としては、たとえば、トリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等）、ポリアリーールアルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-7454

6号公報等)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に記載の導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)などがある。

【0120】正孔注入層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0121】また、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、

たとえば4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルや、特開平4-308688号公報に記載のトリフェニルアミンユニットが、3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミンなどを挙げることができる。

【0122】また、前記発光層の材料として示した芳香族ジメチリディン系化合物のほか、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物を、正孔注入層の材料として使用することができる。つぎに、上記の正孔注入層を形成する方法としては、上述の正孔注入材料を、たとえば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化する方法を採用刷ればよい。この正孔注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。この正孔注入層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層で構成してもよいし、または前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層した構造を有するものであってもよい。

【0123】また、前記有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を促進し、あるいは容易にする層であって、 $10^{-10}$  S/cm以上の導電率を有するものが好適である。この様な有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマーなどの導電性オリゴマーや、含アリールアミンデンドリマーなどの導電性デンドリマーなどを用いることができる。

【0124】つぎに、前記電子注入層は、必ずしも本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に必要なものではないが、発光性能の向上のためには用いた方が好ましいものである。この電子注入層は、発光層への電子の注入を促進し、あるいは容易にする層であって、電子移動度が大きく、アフィニティレベルが通常3エレクトロンボルトと大きい。この電子注入層に用いられる電子伝達化合物としては、より低い電界強度で電子を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに電子の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に、少なくとも $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒であるものが好ましい。この電子伝達化合物としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来から、光導伝材料において電子の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機エレクトロルミネッセンス素子の電子注入層に使用されている公知の電子伝達化合物の中から任意に選択して用いることができる。

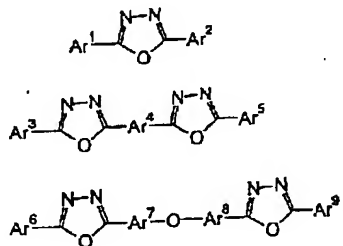
【0125】この電子注入層に用いられる具体的な材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。そして、これら材料を用いた場合、特に陰極との付着性がよく、このために電子移動度が大きい。この電子注入層の中でも、特に陰極との付着性のよい材料を用いて形成された層は、付着改善層と称される。この8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導

体の金属錯体の具体例としては、オキシシ（一般に 8-キノリノールまたは 8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物がある。そして、さらに具体的には、トリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

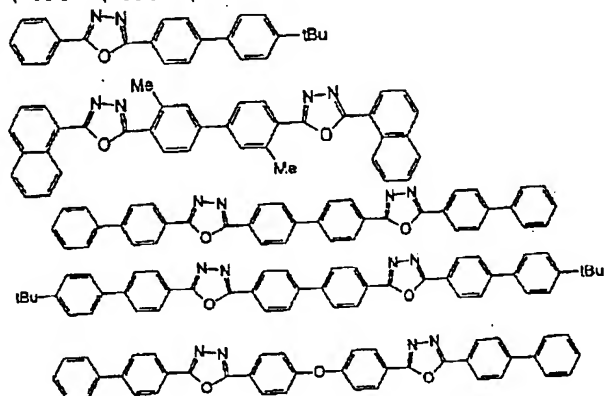
【0126】この他の電子伝達化合物としては、下記の一般式で表されるオキサジアゾール誘導体が挙げられる。

【0127】

【化 48】



【0128】〔式中の  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $A$



【0131】そして、上記電子注入層を形成する方法としては、たとえば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することができる。電子注入層の膜厚は、特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm である。この電子注入層は、上述した材料の 1 種または 2 種以上からなる一層で構成されてもよいし、または前記電子注入層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。

【0132】つぎに、陰極としては、仕事関数の小さい、具体的には 4 eV 以下の金属や合金、電気伝導性化合物およびそれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

【0133】この陰極は、これら電極物質を蒸着法やスパッタリング法などの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。そして、前記発光層か

$r^5$ 、 $Ar^6$ 、 $Ar^9$  は、それぞれ置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、 $Ar^4$ 、 $Ar^7$ 、 $Ar^8$  は、置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。]

上記のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また、これらへの置換基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、シアノ基などが挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性のよいものが好ましい。

【0129】上記電子伝達化合物の具体例としては、下記のものが挙げられる。

【0130】

【化 49】

らの光を陰極から取り出す場合、陰極における該光の透過率が 10 % 以上であることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は、数百 Ω/□ 以下が好ましく、膜厚は、通常 10 nm ~ 1 μm、好ましくは 50 ~ 200 nm である。

【0134】つぎに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する方法については、上記の材料および各層の形成方法にしたがって、陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および/または電子注入層を形成し、さらに陰極を順次形成すればよい。また、上記と逆の順序で、陰極から陽極へと作製してもよい。つぎに、透光性基板上に、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極を順次設けた構成の有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する場合の具体的な方法について説明する。

【0135】まず、適当な透光性基板上に、蒸着法やスパッタリング法により、陽極材料からなる薄膜を、その膜厚が 1 μm 以下、好ましくは 10 ~ 200 nm となるように形成して陽極を作製する。つぎに、この陽極の上

に、正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、正孔注入材料を真空蒸着法、スパインコート法、キャスト法、LB法などにより製膜することができるが、均質な膜が得られ易く、かつピンホールが発生しにくいなどの点から真空蒸着法によるのが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合の蒸着条件は、用いる正孔注入材料の種類や、目的とする正孔注入層の結晶構造、キャリア（電荷）の移動度などにより異なるが、蒸着源温度50～450℃、真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$  torr、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選択すればよい。

【0136】そして、この正孔注入層上に発光層を設ける。発光層の形成についても所望の有機発光材料を、真空蒸着法、スパッタリング法、スパインコート法、キャスト法などにより薄膜化すればよいが、均質な膜が得られ易く、かつピンホールが発生しにくいなどの点から真空蒸着法によるのが特に好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合の蒸着条件は、使用する化合物により異なるが、一般的には正孔注入層と同様な条件の範囲内から選択すればよい。

【0137】ついで、この発光層の上に、電子注入層を設ける。電子注入層の形成においても、上記正孔注入層や発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法によって形成するのが好ましい。この場合の蒸着条件は、正孔注入層や発光層と同様の条件範囲から選択することができる。ここで、前記一般式(1)で表される化学構造を有するローダミン誘導体は、上記のいずれの層に含有させてもよいが、その場合、いずれの層に含有させるかにより異なるが、真空蒸着法を用いる場合には、このローダミン誘導体を他の材料と共蒸着することができる。また、スパインコート法を用いる場合には、これを他の材料と混合して製膜することにより含有させることができる。

【0138】最後に、上記で得られた電子注入層の上に、陰極を積層して有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。この陰極は、金属から構成されるので、蒸着法やスパッタリング法により形成することができる。しかしながら、下地の有機物層を製膜時の熱による損傷から守るために、真空蒸着法が好ましい。この有機エレクトロルミネッセンス素子の作製時には、陽極の形成から陰極の形成に至るまでの間、外気に接触させることなく、真空中で順次積層して作製することが好ましい。

【0139】そして、この有機エレクトロルミネッセンス素子に直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性にして、5～40 Vの電圧を印加することにより、発光を観測することができるが、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ、均一な発光が観測される。こ

で印加する交流の波形は任意でよい。

【0140】

【実施例】つぎに、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例1】

(1) 4-メチルフタル酸ジエチルの合成

4-メチルフタル酸無水物16 g (99ミリモル) をエタノール80ミリリットルに溶解し、硫酸1ミリリットルを加えた後、これをモレキュラーシーブ3Aを充填したソックスレー抽出器により9時間還流した。

【0141】ついで、得られた反応混合物を濃縮し、残渣を酢酸エチル100ミリリットルに溶解し、水100ミリリットル、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した後、硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、溶媒を留去し、さらに減圧乾燥することにより、4-メチルフタル酸ジエチルの無色液体21.8 g (収率93%)を得た。

(2) 4-ブロモメチルフタル酸ジエチルの合成

上記(1)で得られた4-メチルフタル酸ジエチル21.8 g (92ミリモル) とN-ブロモスクシンイミド17 g (96ミリモル) を四塩化炭素250ミリリットルに溶解し、アゾビスイソブチロニトリル0.6 g

(3.7ミリモル)を加えて、メカニカルスターラーで激しく攪拌しながら、100℃において2時間加熱して反応させた。

【0142】ついで、得られた反応混合物をショートカラム(シリカゲル/ジクロロメタン)を用いて精製し、4-ブロモメチルフタル酸ジエチルの黄色液体30.6 gを得た。

(3) 3, 4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチルの合成

上記(2)で得られた4-ブロモメチルフタル酸ジエチル30.6 g (57ミリモル)に、亜りん酸トリエチル13ミリリットル(76ミリモル)を混合し、100℃において2時間攪拌下に反応させた。

【0143】ついで、得られた反応混合物をアスピレータ減圧下に蒸留して、未反応の亜りん酸トリエチルを除去了。さらに、その残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル/ヘキサン+ジクロロメタン=2:1)で精製して、3, 4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチルの黄色オイル16.7 g (収率79%)を得た。

(4) 4-(2, 2-ジフェニルエチニル)フタル酸ジエチルの合成

上記(3)で得られた3, 4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル3 g (8.1ミリモル)と、ベンゾフェノン1.5 g (8.2ミリモル)を、ジメチルスルホキシド10ミリリットルに溶解し、カリウムt-ブトキシド0.9 g (8.0ミリモル)を加えて、アルゴン気流下に、室温で6時間攪拌して反応

させた。

【0144】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル120ミリリットルで抽出し、有機層を水100ミリリットルで2回洗浄した後、飽和食塩水50ミリリットルで1回洗浄した。ついで、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去して黄色オイルを得た。さらに、これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋20%酢酸エチル）で精製して、4-（2, 2-ジフェニルエテニル）フタル酸ジエチルの淡黄色オイル2.7g（収率83%）を得た。

（5）4-（2, 2-ジフェニルエテニル）フタル酸の合成

上記（4）で得られた4-（2, 2-ジフェニルエテニル）フタル酸ジエチル2.7g（6.7ミリモル）を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液1.5g（27ミリモル）を加えて、8時間還流下に反応を行った。

【0145】得られた反応混合物を水100ミリリットルで希釈し、クロロホルム50ミリリットルで洗浄した後、水層を5%濃度の塩酸を加えて酸性にした。ついで、酢酸エチル100ミリリットルで抽出して、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、減圧乾燥し、4-（2, 2-ジフェニルエテニル）フタル酸の黄色アモルファス固体1.9g（収率82%）を得た。

（6）ローダミン誘導体の合成

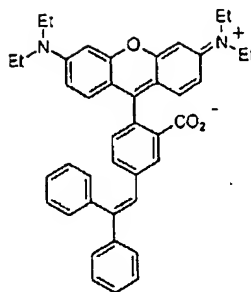
上記（5）で得られた4-（2, 2-ジフェニルエテニル）フタル酸1.9g（5.5ミリモル）を、1, 2-ジクロロベンゼン10ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。

【0146】ついで、この懸濁液に、N, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.9gを加え、さらにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.45gを1時間おきに2回加えた。3時間後に、反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、続いて酢酸エチル＋20%メタノール）で精製して紫色アモルファス固体1.1g（収率31%）を得た。

【0147】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.17（12H, t, J=7Hz）、3.35（8H, q, J=7Hz）、6.3~7.6（20H, m）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0148】

【化50】



# 10 【0149】〔実施例2〕

（1）4-〔2-フェニル-2-（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチルの合成

3, 4-ビス（エトキシカルボニル）ベンジルホスホン酸ジエチル3.6g（9.7ミリモル）と、4-*t*-ブチルベンゾフェノン2.3g（9.7ミリモル）をジメチルスルホキシド12ミリリットルに溶解し、さらにカリウム*t*-ブトキシド1.1g（9.7ミリモル）を加えて、アルゴン気流下に、室温で9時間攪拌下に反応を行った。

20 【0150】得られた反応混合物を水100ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出した後、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋20%酢酸エチル）で精製して、4-〔2-フェニル-2-（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチルの淡黄色オイル2.8g（収率63%）を得た。

（2）4-〔2-フェニル-2-（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸の合成

上記（1）で得られた4-〔2-フェニル-2-（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチル2.8g（6.1ミリモル）をエタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液1.4g（25ミリモル）を加えて、9時間還流下に反応させた。

【0151】ついで、反応混合物を水100ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。さらに、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-〔2-フェニル-2-（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸の黄色アモルファス固体2.2g（収率90%）を得た。

（3）ローダミン誘導体の合成

上記（1）で得られた4-〔2-フェニル-2-（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸2.2g

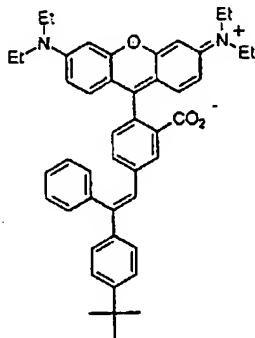
（5.5ミリモル）を、1, 2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。この懸濁液に、N, N-ジエチル-3-アミノ

フェノール 0.9 g を加え、さらに N, N-ジエチル-3-アミノフェノール 0.45 g を、1 時間おきに 2 回加えた。3 時間後、反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、続いて酢酸エチル+20%メタノール）で精製して、紫色アモルファス固体 0.8 g（収率 21%）を得た。

【0152】ここで得られた固体は、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS 基準) による測定から、 $\delta$  1.17 (12H, t,  $J=7\text{ Hz}$ )、1.33 (9H, s)、3.36 (8H, q,  $J=7\text{ Hz}$ )、6.3~7.7 (19H, m) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0153】

【化 51】



【0154】〔実施例 3〕

(1) 4-〔2-フェニルー 2- (2-ナフチル) エテニル〕フタル酸ジエチルの合成

3, 4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル 1.9 g (5.1 ミリモル) と、2-ベンゾイルナフタレン 1.2 g (5.1 ミリモル) を、ジメチルスルホキシド 6 ミリリットルに溶解し、カリウム t-ブトキシド 0.6 g (5.4 ミリモル) を加えて、アルゴン気流下に、室温において 4 時間攪拌し、一晩放置して反応させた。

【0155】得られた反応混合物を水 60 ミリリットルで希釈し、酢酸エチル 100 ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水 50 ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサシ+20%酢酸エチル）で精製して、4-〔2-フェニルー 2- (2-ナフチル) エテニル〕フタル酸ジエチルの淡黄色オイル 1.6 g（収率 70%）を得た。

(2) 4-〔2-フェニルー 2- (2-ナフチル) エテニル〕フタル酸の合成

上記 (1) で得られた 4-〔2-フェニルー 2- (2-ナフチル) エテニル〕フタル酸ジエチル 1.6 g (3.5 ミリモル) を、エタノール 10 ミリリットルに溶解

し、水酸化カリウム水溶液 0.8 g (14 ミリモル) を加えて、5 時間還流下に反応させた。

【0156】得られた反応混合物を水 80 ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。ついで、酢酸エチル 100 ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水 30 ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-〔2-フェニルー 2- (2-ナフチル) エテニル〕フタル酸の淡黄色アモルファス固体 1.4 g を得た。

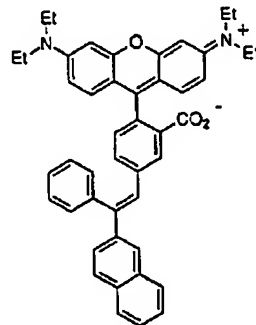
(3) ローダミン誘導体の合成

上記 (2) で得られた 4-〔2-フェニルー 2- (2-ナフチル) エテニル〕フタル酸 1.4 g (3.6 ミリモル) を、1, 2-ジクロロベンゼン 5 ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を 180℃ に加熱した。ついで、これに N, N-ジエチル-3-アミノフェノール 0.6 g を加え、さらに N, N-ジエチル-3-アミノフェノール 0.3 g を 1 時間おきに 2 回加えた。3 時間後、反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、続いて酢酸エチル+10%メタノール）で精製して紫色アモルファス固体 0.45 g（収率 18%）を得た。

【0157】ここで得られた固体は、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS 基準) による測定から、 $\delta$  1.16 (12H, t,  $J=7\text{ Hz}$ )、3.35 (8H, q,  $J=7\text{ Hz}$ )、6.3~7.8 (22H, m) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0158】

【化 52】



【0159】〔実施例 4〕

(1) 4-〔2-フェニルー 2- (4-フェニルフェニル) エテニル〕フタル酸ジエチルの合成

3, 4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル 1.8 g (4.8 ミリモル) と、4-フェニルベンゾフェノン 1.2 g (4.8 ミリモル) を、ジメチルスルホキシド 6 ミリリットルに溶解し、カリウム t-ブトキシド 0.5 g (4.8 ミリモル) を加えて、アルゴン気流下に、室温において 7 時間攪拌して反応させた。

【0160】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋20%酢酸エチル）で精製して、4-

〔2-フェニル-2-（4-フェニルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチルの淡黄色オイル1.8g（収率79%）を得た。

（2）4-〔2-フェニル-2-（4-フェニルフェニル）エテニル〕フタル酸の合成

上記（1）で得られた4-〔2-フェニル-2-（4-フェニルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチル1.8g（3.8ミリモル）を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.8g（14ミリモル）を加えて、5時間還流下に反応させた。

【0161】得られた反応混合物を水80ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。ついで、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-〔2-フェニル-2-（4-フェニルフェニル）エテニル〕フタル酸の淡黄色アモルファス固体1.4g（収率88%）を得た。

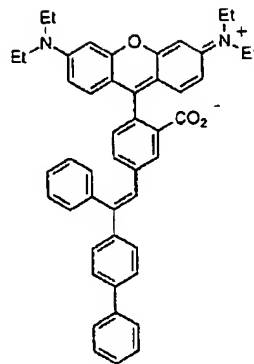
（3）ローダミン誘導体の合成

上記（2）で得られた4-〔2-フェニル-2-（4-フェニルフェニル）エテニル〕フタル酸1.4g（3.3ミリモル）を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。ついで、これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.5gを加え、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.3gを1時間おきに2回加えた。3時間後、反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、続いて酢酸エチル＋20%メタノール）で精製して紫色アモルファス固体0.8g（収率21%）を得た。

【0162】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ 1.15（12H, t, J=7Hz）、3.34（8H, q, J=7Hz）、6.3~6.6（18H, m）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0163】

【化53】



【0164】〔実施例5〕

（1）4-〔2,2-ビス（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチルの合成

3,4-ビス（エトキシカルボニル）ベンジルホスホン酸ジエチル3.5g（9.4ミリモル）と、4,4'-ジ-*t*-ブチルベンゾフェノン2.8g（9.4ミリモル）を、ジメチルスルホキシド12ミリリットルに溶解し、カリウム-*t*-ブトキシド1.1g（9.4ミリモル）を加えて、アルゴン気流下に、室温において5時間攪拌し、一晩放置して反応させた。

【0165】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋10%酢酸エチル）で精製して、4-〔2,2-ビス（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチルの淡黄色オイル2.2g（収率46%）を得た。

（2）4-〔2,2-ビス（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸の合成

上記（1）で得られた4-〔2,2-ビス（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチル2.2g（4.3ミリモル）を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液1.0g（18ミリモル）を加えて、7時間還流下に反応させた。

【0166】得られた反応混合物を水80ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。ついで、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-〔2,2-ビス（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕フタル酸の淡黄色アモルファス固体1.9g（収率97%）を得た。

（3）ローダミン誘導体の合成

上記（2）で得られた4-〔2,2-ビス（4-*t*-ブチルフェニル）エテニル〕エテニル〕フタル酸1.9g（4.3ミリモル）を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタ

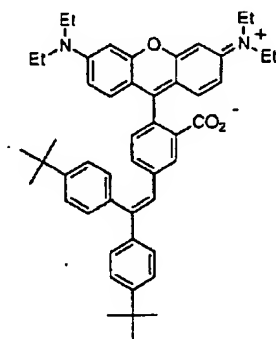


ークトラップを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。ついで、これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.7gを加え、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.35gを1時間おきに2回加えた。3時間後、反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、続いて酢酸エチル+10%メタノール)で精製して赤色アモルファス固体0.9g(収率29%)を得た。

【0167】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>、TMS基準)による測定から、δ1.17(12H, t, J=7Hz)、3.33(18H, s)、3.36(8H, q, J=7Hz)、6.3~7.7(18H, m)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0168】

【化54】



【0169】【実施例6】

(1) 4-[2,2-ビス(4-ヘキシルフェニル)エテニル]フタル酸ジエチルの合成

3,4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル2.0g(5.4ミリモル)と、4,4'-ジ-tert-ブチルベンゾフェノン1.9g(5.4ミリモル)を、ジメチルスルホキシド7ミリリットルに溶解し、カリウムtert-ブトキシド0.6g(5.4ミリモル)を加えて、アルゴン気流下に、室温において5時間攪拌し、一晩放置して反応させた。

【0170】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、4-[2,2-ビス(4-ヘキシルフェニル)エテニル]フタル酸ジエチルの無色オイル1.5g(収率49%)を得た。

(2) 4-[2,2-ビス(4-ヘキシルフェニル)エテニル]フタル酸の合成上記(1)で得られた4-

[2,2-ビス(4-ヘキシルフェニル)エテニル]フ

タル酸ジエチル1.5g(2.6ミリモル)を、エタノール15ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.6g(11ミリモル)を加えて、11時間還流下に反応させた。

【0171】得られた反応混合物を水80ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。ついで、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-[2,2-ビス(4-ヘキシルフェニル)エテニル]フタル酸の淡黄色アモルファス固体1.1g(収率83%)を得た。

(3) ローダミン誘導体の合成

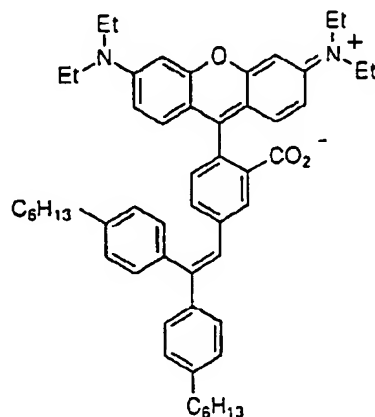
上記(2)で得られた4-[2,2-ビス(4-ヘキシルフェニル)エテニル]エテニル]フタル酸1.1g

(2.1ミリモル)を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。ついで、これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4gを加え、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.15gを1時間おきに2回加えた。3時間後、反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、続いて酢酸エチル+10%メタノール)で精製して紫色アモルファス固体0.9g(収率29%)を得た。

【0172】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>、TMS基準)による測定から、δ0.89(6H, bs)、1.16(12H, t, J=7Hz)、1.2~1.8(16H, m)、2.62(4H, t, J=7Hz)、3.35(8H, q, J=7Hz)、6.3~6.4(4H, m)、6.59(2H, d, J=8Hz)、6.85(1H, d, J=8Hz)、7.0~7.2(10H, m)、7.69(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0173】

【化55】



【0174】【実施例7】

(1) 4-[2,2-ビス(4-フェニルフェニル)エ

テニル] フタル酸ジエチルの合成

3, 4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル 2.0 g (5.4ミリモル)と、4, 4'-ジフェニルベンゾフェノン 1.8 g (5.4ミリモル)を、ジメチルスルホキシド 10ミリリットルに溶解し、カリウムt-ブトキシド 0.6 g (5.4ミリモル)を加えて、アルゴン気流下に、室温において7時間撹拌し、一晩放置して反応させた。

【0175】得られた反応混合物を水 50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル 100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水 50ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製し、4-[2, 2-ビス(4-フェニルフェニル)エテニル]フタル酸ジエチルの淡黄色アモルファス固体 0.47 g (収率 16%)を得た。

(2) 4-[2, 2-ビス(4-フェニルフェニル)エテニル]フタル酸の合成  
上記(1)で得られた4-[2, 2-ビス(4-フェニルフェニル)エテニル]フタル酸ジエチル 0.47 g (0.9ミリモル)を、エタノール 15ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液 0.2 g (3.6ミリモル)を加えて、9時間還流下に反応させた。

【0176】得られた反応混合物を水 80ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。ついで、酢酸エチル 100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水 30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-[2, 2-ビス(4-フェニルフェニル)エテニル]フタル酸の淡黄色アモルファス固体 0.36 g (収率 81%)を得た。

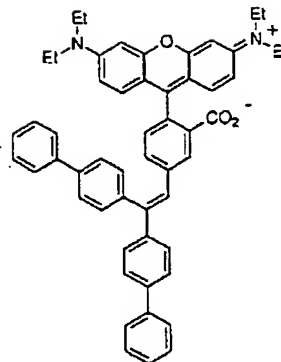
(3) ローダミン誘導体の合成

上記(2)で得られた4-[2, 2-ビス(4-フェニルフェニル)エテニル]フタル酸 0.36 g (0.73ミリモル)を、1, 2-ジクロロベンゼン 5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を 180℃に加熱した。ついで、これにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール 0.24 gを加え、3時間撹拌して反応させた。得られた反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、続いて酢酸エチル+20%メタノール)で精製して紫色アモルファス固体 80 mg (収率 14%)を得た。

【0177】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ 1.15 (12H, t, J=7 Hz)、3.35 (8H, q, J=7 Hz)、6.3~6.4 (4H, m)、6.64 (2H, d, J=8 Hz)、6.8~7.8 (22H, m)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0178】

【化56】



【0179】【実施例8】

(1) 4-[2-フェニル-2-(4-ピリジル)エテニル]フタル酸ジエチルの合成

3, 4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル 2.0 g (5.4ミリモル)と、4-ベンゾイルピリジン 1 g (5.5ミリモル)を、ジメチルスルホキシド 7ミリリットルに溶解し、カリウムt-ブトキシド 0.6 g (5.4ミリモル)を加えて、アルゴン気流下に、室温において7時間撹拌し、一晩放置して反応させた。

【0180】得られた反応混合物を水 50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル 100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水 50ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+50%酢酸エチル)で精製し、4-[2-フェニル-2-(4-ピリジル)エテニル]フタル酸ジエチルの淡黄色オイル 1.3 g (収率 60%)を得た。

(2) 4-[2-フェニル-2-(4-ピリジル)エテニル]フタル酸の合成

上記(1)で得られた4-[2-フェニル-2-(4-ピリジル)エテニル]フタル酸ジエチル 1.3 g (3.2ミリモル)を、エタノール 10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液 0.7 g (13ミリモル)を加えて、6時間還流下に反応させた。

【0181】得られた反応混合物を水 10ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で中性にした。ついで、生成した固体を濾別し、水により洗浄した後、減圧乾燥して、4-[2-フェニル-2-(4-ピリジル)エテニル]フタル酸の黄色固体 0.84 g (収率 76%)を得た。

(3) ローダミン誘導体の合成

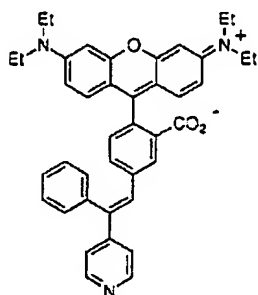
上記(2)で得られた4-[2-フェニル-2-(4-ピリジル)エテニル]フタル酸 0.84 g (2.45ミリモル)を、1, 2-ジクロロベンゼン 5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラッ

ブを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。ついで、これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4gを加え、さらに1時間後にN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4gを加えて、3時間攪拌して反応させた。得られた反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、続いて酢酸エチル+50%メタノール)で精製して紫色アモルファス固体0.75g(収率49%)を得た。

【0182】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>、TMS基準)による測定から、δ1.18(12H, t, J=7Hz)、3.37(8H, q, J=7Hz)、6.4~6.6(6H, m)、6.7~7.8(11H, m)、8.5~8.6(2H, m)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0183】

【化57】



【0184】〔実施例9〕

(1) 4-[2,2-ビス(3-メチルフェニル)エチニル]フタル酸ジエチルの合成

3,4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル1.6g(4.8ミリモル)と、3,3'-ジメチルベンゾフェノン1g(4.8ミリモル)を、ジメチルスルホキシド7ミリリットルに溶解し、カリウムt-ブトキシド0.6g(5.4ミリモル)を加えて、アルゴン気流下に、室温において5時間攪拌し、一晩放置して反応させた。

【0185】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製し、4-[2,2-ビス(3-メチルフェニル)エチニル]フタル酸ジエチルの淡黄色オイル1.3g(収率63%)を得た。

(2) 4-[2,2-ビス(3-メチルフェニル)エチニル]フタル酸の合成

上記(1)で得られた4-[2,2-ビス(3-メチルフェニル)エチニル]フタル酸ジエチル1.3g(3.0ミリモル)を、エタノール10ミリリットルに溶解

し、水酸化カリウム水溶液0.7g(13ミリモル)を加えて、6時間還流下に反応させた。

【0186】得られた反応混合物を水20ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。ついで、酢酸エチル100ミリリットルで抽出して、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-[2,2-ビス(3-メチルフェニル)エチニル]フタル酸の淡黄色アモルファス固体1.0g(収率90%)を得た。

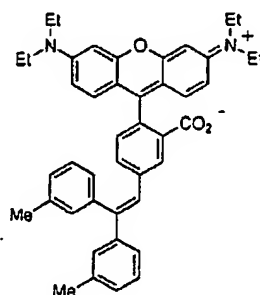
(3) ローダミン誘導体の合成

上記(2)で得られた4-[2,2-ビス(3-メチルフェニル)エチニル]フタル酸1.0g(2.7ミリモル)を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。ついで、これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.44gを加え、さらに、1時間後にN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.44gを加えて、3時間攪拌して反応させた。得られた反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、続いて酢酸エチル+10%メタノール)で精製して紫色アモルファス固体0.44g(収率24%)を得た。

【0187】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>、TMS基準)による測定から、δ1.16(12H, t, J=7Hz)、2.28(3H, s)、2.35(3H, s)、3.35(8H, q, J=7Hz)、6.3~7.3(17H, m)、7.69(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0188】

【化58】



【0189】〔実施例10〕

(1) 4-[2-フェニル-2-(4-ジフェニルアミノフェニル)エチニル]フタル酸ジエチルの合成

3,4-ビス(エトキシカルボニル)ベンジルホスホン酸ジエチル1.8g(4.8ミリモル)と、4-ジフェニルアミノベンゾフェノン1.7g(4.8ミリモル)を、ジメチルスルホキシド17ミリリットルに溶解し、カリウムt-ブトキシド0.6g(5.4ミリモル)を加えて、アルゴン気流下に、室温において10時間攪拌

81

して反応させた。

【0190】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋10％酢酸エチル）で精製し、4-〔2-フェニル-2-（4-ジフェニルアミノフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチルの淡黄色アモルファス固体1.1g（収率40％）を得た。

（2）4-〔2-フェニル-2-（4-ジフェニルアミノフェニル）エテニル〕フタル酸の合成

上記（1）で得られた4-〔2-フェニル-2-（4-ジフェニルアミノフェニル）エテニル〕フタル酸ジエチル1.1g（1.9ミリモル）を、エタノール20ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.4g

（7.1ミリモル）を加えて、4時間還流下に反応させた。

【0191】得られた反応混合物を水20ミリリットルで希釈し、5％濃度の塩酸で酸性にした。ついで、酢酸エチル100ミリリットルで抽出して、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-〔2-フェニル-2-（4-ジフェニルアミノフェニル）エテニル〕フタル酸の淡黄色アモルファス固体1.0g（収率100％）を得た。

（3）ローダミン誘導体の合成

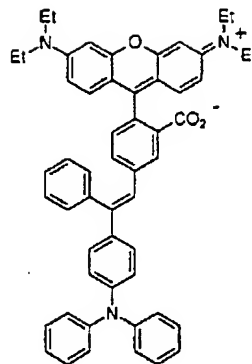
上記（2）で得られた4-〔2-フェニル-2-（4-ジフェニルアミノフェニル）エテニル〕フタル酸1.0g（2.0ミリモル）を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、ディーンスタークトラップを取り付けて、この懸濁液を180℃に加熱した。ついで、これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.32gを加え、さらに、1時間後にN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.32gを加えて、3時間攪拌して反応させた。得られた反応混合物を放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、続いて酢酸エチル＋10％メタノール）で精製して紫色アモルファス固体0.3g（収率19％）を得た。

【0192】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.17（12H, t, J=7Hz）、3.36（8H, q, J=7Hz）、6.4～6.5（4H, m）、6.60（2H, d, J=8Hz）、7.0～7.6（23H, m）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0193】

【化59】

82



【0194】〔実施例11〕

（1）4-プロモフタル酸ジエチルの合成

4-プロモ無水フタル酸10g（44ミリモル）をエタノール80ミリリットルに懸濁し、硫酸1ミリリットルを加え、モレキュラーシーブ3Aを充填したソックスレー抽出器を取り付けて8時間還流した。ついで、反応混合物を濃縮し、残渣を酢酸エチル100ミリリットルに溶解し、水50ミリリットル、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルの順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-プロモフタル酸ジエチルの無色液体12.2g（収率92％）を得た。

（2）4-*t*-ブチルフェニルボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、マグネシウム0.7g（29ミリモル）を、無水テトラヒドロフラン10ミリリットルに懸濁し、微量の沃素を加え室温で10分間攪拌した。ついで、4-*t*-ブチルプロモベンゼン5g（23ミリモル）の無水テトラヒドロフラン溶液15ミリリットルを徐々に滴下し、2時間還流して、グリニャール試薬を調整した。

【0195】つぎに、アルゴン雰囲気下、ほう酸トリイソプロピル10ミリリットル（43ミリモル）を、無水テトラヒドロフラン2ミリリットルに溶解し、ドライアイス／メタノール浴で-70℃に冷却した。これに、さきに調整したグリニャール試薬を徐々に滴下し、反応混合物を室温に戻した。ついで、反応混合物をエーテル50ミリリットルで希釈し、10％塩酸50ミリリットルを加え、室温で10分間攪拌した。つぎに、有機層を分離し、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して、淡褐色オイルを得た。さらに、このオイルをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋10％酢酸エチル）で精製して、4-*t*-ブチルフェニルボロン酸の無色ペースト1.1g（収率27％）を得た。

（3）4-（4-*t*-ブチルフェニル）フタル酸ジエチルの合成

アルゴン雰囲気下、4-プロモフタル酸ジエチル1.7g（5.6ミリモル）と、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.2g（0.17ミリモル）

50

を、トルエン 10 ミリリットルに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液 1.1 g (10 ミリモル) と、上記 (2) で得られた 4-*t*-ブチルフェニルボロン酸 1.1 g (6.2 ミリモル) のエタノール溶液 3 ミリリットルを加え、90℃において 9 時間撹拌し、一晩放置した。

【0196】について、得られた反応混合物を酢酸エチル 100 ミリリットルで希釈し、有機層を分取して、その有機層を 5% 濃度の炭酸カリウム水溶液 100 ミリリットル、飽和食塩水 30 ミリリットルでそれぞれ洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、淡褐色オイルを得た。ついで、このオイルをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン+10% 酢酸エチル) で精製して、4-(4-*t*-ブチルフェニル) フタル酸ジエチルの無色オイル 1.9 g (収率 96%) を得た。

(4) 4-(4-*t*-ブチルフェニル) フタル酸の合成  
上記 (3) で得られた 4-(4-*t*-ブチルフェニル) フタル酸ジエチル 1.9 g (5.4 ミリモル) を、エタノール 10 ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液 1.2 g (21 ミリモル) を加えて、4 時間還流下に反応させた。

【0197】について、得られた反応混合物を水 50 ミリリットルで希釈し、5% 濃度の塩酸で酸性にして、酢酸エチル 100 ミリリットルで抽出した。つぎに、有機層を飽和食塩水 30 ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-(4-*t*-ブチルフェニル) フタル酸の淡褐色固体 1.5 g (収率 93%) を得た。

(5) ローダミン誘導体の合成

上記 (4) で得られた 4-(4-*t*-ブチルフェニル) フタル酸 0.8 g (2.7 ミリモル) を、1, 2-ジクロロベンゼン 5 ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、180℃に加熱した。

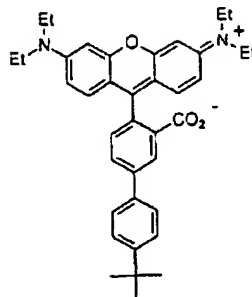
【0198】について、これに N, N-ジエチル-3-アミノフェノール 0.44 g (2.7 ミリモル) を加え、1 時間後、さらに N, N-ジエチル-3-アミノフェノール 0.44 g (2.7 ミリモル) を加えた。5 時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+30% メタノール) で精製し紫色アモルファス固体 (a) を 0.38 g (収率 24%) 得た。

【0199】ここで得られた固体 (a) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS 基準) による測定から、δ 1.17 (12H, t, J=7 Hz)、1.38 (9H, s)、3.36 (8H, q, J=7 Hz)、6.3~6.5 (4H, m)、6.66 (2H, d, J=9 Hz)、7.22 (1H, d, J=8 Hz)、7.49 (2H, d, J=9 Hz)、7.62 (2H, d, J=9 Hz)、7.84 (1H, dd, J=8 Hz, 2 Hz)、8.19 (1H, d, J=2 Hz) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘

導体であることが確認された。

【0200】

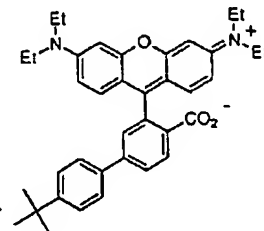
【化 60】



【0201】また、上記固体 (a) について、紫色のアモルファス固体 (b) 0.26 g (収率 16%) が得られた。ここで得られた固体 (b) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS 基準) による測定から、δ 1.17 (12H, t, J=7 Hz)、1.31 (9H, s)、3.36 (8H, q, J=7 Hz)、6.3~6.5 (4H, m)、6.65 (2H, d, J=9 Hz)、7.39 (1H, d, J=2 Hz)、7.50 (2H, d, J=8 Hz)、7.78 (1H, dd, J=8 Hz, 2 Hz)、8.03 (1H, d, J=8 Hz) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0202】

【化 61】



【0203】〔実施例 12〕

(1) 3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸の合成  
アルゴン雰囲気下、マグネシウム 0.7 g (29 ミリモル) を、無水テトラヒドロフラン 10 ミリリットルに懸濁し、微量のジブromエタンを加えて、室温で 10 分間撹拌した。ついで、3-トリフルオロメチルプロモベンゼン 5 g (22 ミリモル) の無水テトラヒドロフラン溶液 15 ミリリットルを徐々に滴下し、5 時間還流して、グリニャール試薬を調整した。

【0204】アルゴン雰囲気下、ほう酸トリイソプロピル 7 ミリリットル (30 ミリモル) を、無水テトラヒドロフラン 2 ミリリットルに溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -70℃に冷却した。これに、さきに調整したグリニャール試薬を徐々に滴下し、-70℃で 30 分間撹拌した。反応混合物を室温に戻して、2 時間後に反応混合物をエーテル 100 ミリリットルで希釈し、10% 濃度の塩酸 50 ミリリットルを加え、室温で 1 時間撹

拌した。有機層を分離し、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して淡黄色オイルを得た。このオイルを5%濃度の水酸化カリウム水溶液50ミリリットルに溶解し、エーテル50ミリリットルで洗浄し、水層を5%濃度の塩酸で酸性にしてエーテル100ミリリットルで抽出した。さらに、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸の白色固体1.7g(収率41%)を得た。

#### (2) 4-(3-トリフルオロメチルフェニル)フタル酸ジエチルの合成

アルゴン雰囲気下、4-ブロモフタル酸ジエチル2.2g(7.3ミリモル)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.3g(0.26ミリモル)を、トルエン13ミリリットルに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液1.5g(14ミリモル)と、3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸1.7g(8.9ミリモル)のエタノール溶液4ミリリットルを加えて、90℃で10時間撹拌し、一晚放置した。

【0205】つぎに、得られた反応混合物を酢酸エチル10ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、この有機層を5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルでそれぞれ洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた淡褐色オイルを、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、4-(3-トリフルオロメチルフェニル)フタル酸ジエチルの白色固体2.5g(収率94%)を得た。

#### (3) 4-(3-トリフルオロメチルフェニル)フタル酸の合成

上記(2)で得られた4-(3-トリフルオロメチルフェニル)フタル酸ジエチル2.5g(6.8ミリモル)を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液1.5g(27ミリモル)を加えて、4時間還流した。ついで、得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にして酢酸エチル100ミリリットルで抽出した。得られた有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-(3-トリフルオロメチルフェニル)フタル酸の淡黄色針状晶1.9g(収率90%)を得た。

#### (4) ローダミン誘導体の合成

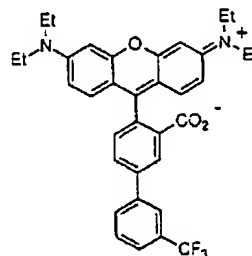
上記(3)で得られた4-(3-トリフルオロメチルフェニル)フタル酸1.0g(3.2ミリモル)を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、180℃に加熱した。これに、N,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.5g(3.2ミリモル)を加え、1時間後、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.5g(3.2ミリモル)を加えて

反応させ、5時間後に、反応混合物を室温まで放冷した。

【0206】ついで、得られた反応混合物をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+30%メタノール)で精製し、紫色のアモルファス固体(a)1.3g(収率67%)を得た。ここで得られた固体(a)は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ1.20(12H, t, J=7Hz)、3.39(8H, q, J=7Hz)、6.4~6.5(4H, m)、6.71(2H, d, J=8Hz)、7.4~7.9(6H, m)、8.25(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

#### 【0207】

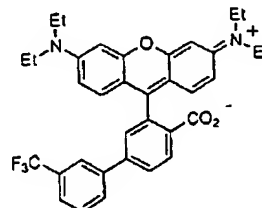
##### 【化62】



【0208】また、上記固体(a)について、紫色のアモルファス固体(b)0.26g(収率13%)が得られた。ここで得られた固体(b)は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ1.17(12H, t, J=7Hz)、3.36(8H, q, J=7Hz)、6.3~6.5(4H, m)、6.65(2H, d, J=9Hz)、7.4~7.9(6H, m)、8.10(1H, d, J=7Hz)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

#### 【0209】

##### 【化63】



#### 【0210】【実施例13】

(1) 4-(4-メチルフェニル)フタル酸ジエチルの合成  
アルゴン雰囲気下、4-ブロモフタル酸ジエチル1.5g(5.0ミリモル)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.2g(0.17ミリモル)をトルエン10ミリリットルに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液1.0g(9.4ミリモル)と、4-メチルフェニルボロン酸0.8g(5.9ミリモル)のエタノール溶

液3ミリリットルを加えて、10時間還流し、一晚放置した。

【0211】について、得られた反応混合物を酢酸エチル100ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、有機層を5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルでそれぞれ洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた無色オイルをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン+10%酢酸エチル）で精製して、4-

(4-メチルフェニル)フタル酸ジエチルの白色針状品1.5g（収率96%）を得た。  
 (2) 4-(4-メチルフェニル)フタル酸の合成  
 上記(1)で得られた4-(4-メチルフェニル)フタル酸1.5g（4.8ミリモル）を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液1.1g（20ミリモル）を加えて、4時間還流下に反応させた。

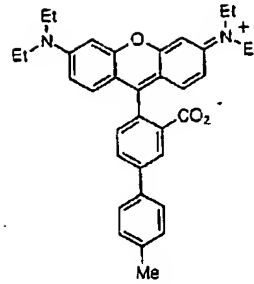
【0212】について、得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にした。そして、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-(4-メチルフェニル)フタル酸の白色固体1.1g（収率90%）を得た。

(3) ローダミン誘導体の合成  
 上記(2)で得られた4-(4-メチルフェニル)フタル酸1.1g（4.3ミリモル）を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下、180℃に加熱した。ついで、これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.7g（4.3ミリモル）を加え、1時間後、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.7g（4.3ミリモル）を加えた。5時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、その後酢酸エチル+30%メタノール）で精製し、紫色アモルファス固体1.0g（収率42%）を得た。

【0213】ここで得られた固体(a)は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.18（12H, t, J=7Hz）、2.24（3H, s）、3.37（8H, q, J=7Hz）、6.3~6.5（4H, m）、6.70（2H, d, J=9Hz）、7.2~7.9（6H, m）、8.21（1H, s）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0214】

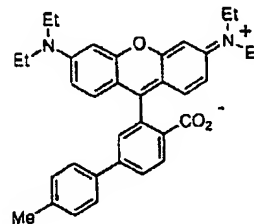
【化64】



【0215】また、上記固体(a)について、紫色のアモルファス固体(b)0.38g（収率16%）が得られた。ここで得られた固体(b)は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.17（12H, t, J=7Hz）、2.35（3H, s）、3.36（8H, q, J=7Hz）、6.3~6.5（4H, m）、6.66（2H, d, J=9Hz）、7.1~7.8（6H, m）、8.03（1H, d, J=8Hz）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0216】

【化65】



【0217】〔実施例14〕

(1) 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、マグネシウム0.5g（21ミリモル）を、無水テトラヒドロフラン10ミリリットルに懸濁し、微量のジプロモエタンを加えて、室温で10分間攪拌した。ついで、3,5-ビス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン5g（1.7ミリモル）の無水テトラヒドロフラン溶液15ミリリットルを徐々に滴下し、4時間還流して、グリニャール試薬を調整した。

【0218】アルゴン雰囲気下、ほう酸トリイソプロピル8ミリリットル（35ミリモル）を、無水テトラヒドロフラン2ミリリットルに溶解し、ドライアイス／メタノール浴で-70℃に冷却した。これに、さきに調整したグリニャール試薬を徐々に滴下し、-70で30分間攪拌した。反応混合物を室温に戻して、一晚放置した。ついで、反応混合物をエーテル100ミリリットルで希釈し、10%濃度の塩酸50ミリリットルを加え、室温で1時間攪拌した。有機層を分離し、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して淡黄色オイルを得た。このオイルをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン+50%酢

酸エチル)で精製して、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸の淡褐色ペースト1g(収率23%)を得た。

(2) 4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フタル酸ジエチルの合成

アルゴン雰囲気下、4-ブロモフタル酸ジエチル1.0g(3.3ミリモル)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.1g(0.09ミリモル)をトルエン7ミリリットルに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液0.7g(6.6ミリモル)および上記(1)で得られた3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸1.0g(3.9ミリモル)のエタノール溶液2ミリリットルを加えて、16時間還流した。

【0219】について、得られた反応混合物を酢酸エチル100ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、有機層を5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルでそれぞれ洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた淡褐色オイルを、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フタル酸ジエチルの白色固体1.1g(収率77%)を得た。

(3) 4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フタル酸の合成

上記(2)で得られた4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フタル酸ジエチル1.1g(2.5ミリモル)を、エタノール6ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.6g(11ミリモル)を加えて、4時間還流した。

【0220】について、得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にして酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フタル酸の白色固体0.87g(収率95%)を得た。

(4) ローダミン誘導体の合成

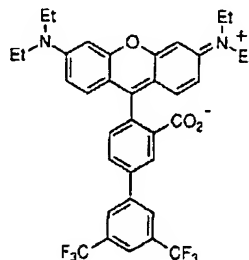
上記(3)で得られた4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フタル酸0.87g(2.3ミリモル)を、1, 2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、180℃に加熱した。これにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g

(2.3ミリモル)を加え、1時間後に、さらにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g(2.3ミリモル)を加えた。4時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+20%メタノール)で精製し、紫色アモルファス固体0.44g(収率28%)を得た。

【0221】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ1.21(12H, t, J=7Hz)、3.41(8H, q, J=7Hz)、6.4~6.5(4H, m)、6.73(2H, d, J=9Hz)、7.35(1H, d, J=8Hz)、7.87(1H, d, J=8Hz)、7.92(1H, s)、8.12(1H, s)、8.30(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有する、ローダミン誘導体であることが確認された。

【0222】

【化66】



【0223】【実施例15】

(1) 1-ナフチルボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、1-プロモナフタレン5g(24ミリモル)を無水エーテル50ミリリットルに溶解し、メタノール/ドライアイス浴で-70℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.55モル/リットル)16ミリリットル(25ミリモル)を徐々に滴下し、-70で1時間攪拌後、室温で2時間攪拌した。反応混合物を再び-70℃に冷却し、ほう酸トリイソプロピル10ミリリットル(43ミリモル)の無水エーテル溶液10ミリリットルを加えて、-75℃で1時間攪拌して室温で2日間放置した。

【0224】得られた反応混合物に10%濃度の塩酸水溶液50ミリリットルを徐々に加え、室温で4時間攪拌した。反応混合物をエーテル50ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた淡黄色固体をヘキサンで洗浄して、1-ナフチルボロン酸の白色固体3.0g(収率73%)を得た。

(2) 4-(1-ナフチル)フタル酸ジエチルの合成

アルゴン雰囲気下、4-ブロモフタル酸ジエチル1.5g(5.0ミリモル)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.2g(0.17ミリモル)をトルエン10ミリリットルに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液1.1g(10ミリモル)と、上記(1)で得られた1-ナフチルボロン酸1.0g(5.8ミリモル)のエタノール溶液3ミリリットルを加えて、20時間還流した。

【0225】について、得られた反応混合物を酢酸エチル100ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、有機層



を5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルでそれぞれ洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた淡褐色オイルを、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋10%酢酸エチル）で精製して、4-（1-ナフチル）フタル酸ジエチルの淡褐色オイル1.7g（収率95%）を得た。

### （3）4-（1-ナフチル）フタル酸の合成

上記（2）で得られた4-（1-ナフチル）フタル酸ジエチル1.7g（4.9ミリモル）をエタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液1.1g（20ミリモル）を加えて、5時間還流した。

【0226】つぎに、反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にして酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、減圧乾燥し、4-（1-ナフチル）フタル酸の白色アモルファス固体1.4g（収率96%）を得た。

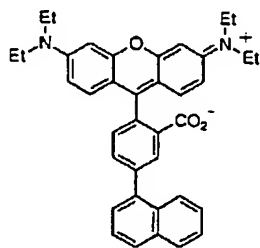
### （4）ローダミン誘導体の合成

上記（3）で得られた4-（1-ナフチル）フタル酸0.7g（2.4ミリモル）を1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、180℃に加熱した。これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g（2.4ミリモル）を加え、1時間後、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g（2.4ミリモル）を加えた。5時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、その後酢酸エチル＋30%メタノール）で精製し、紫色アモルファス固体（a）0.42g（収率30%）を得た。

【0227】ここで得られた固体（a）は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.19（12H, t, J=7Hz）、3.39（8H, q, J=7Hz）、6.3~6.5（4H, m）、6.76（2H, d, J=8Hz）、7.3~7.9（9H, m）、8.13（1H, s）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0228】

【化67】

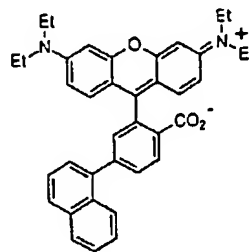


【0229】また、上記固体（a）について、紫色のア

モルファス固体（b）0.24g（収率17%）が得られた。ここで得られた固体（b）は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.17（12H, t, J=7Hz）、3.36（8H, q, J=7Hz）、6.3~6.4（4H, m）、6.75（2H, d, J=8Hz）、7.3~7.9（9H, m）、8.11（1H, d, J=7Hz）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0230】

【化68】



【0231】【実施例16】

### （1）9-フェナントリルボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、9-ブロモフェナントレン5g（19ミリモル）を無水エーテル50ミリリットルに溶解し、メタノール／ドライアイス浴で-70℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.55モル／リットル）13ミリリットル（20ミリモル）を徐々に滴下し、-70℃で1時間攪拌後、室温で2時間攪拌した。反応混合物を再び-70℃に冷却し、ほう酸トリイソプロピル8ミリリットル（35ミリモル）の無水エーテル溶液10ミリリットルを加えて、-70℃で1時間攪拌して室温で一晩放置した。

【0232】ついで、得られた反応混合物に10%濃度の塩酸水溶液50ミリリットルを徐々に加え、室温で2時間攪拌した。反応混合物をエーテル50ミリリットルで希釈し、有機層を分取して、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。そして、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた淡黄色固体をヘキサン＋30%クロロメタンで洗浄して、9-フェナントリルボロン酸の白色固体1.4g（収率33%）を得た。

（2）4-（9-フェナントリル）フタル酸ジエチルの合成

アルゴン雰囲気下、4-ブロモフタル酸ジエチル1.1g（3.7ミリモル）と、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム0.1g（0.09ミリモル）をトルエン7ミリリットルに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液0.8g（7.5ミリモル）と、1-フェナントリルボロン酸1.0g（4.5ミリモル）のエタノール溶液3ミリリットルを加えて、15時間還流した。

【0233】つぎに、得られた反応混合物を酢酸エチル100ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、有機層

を5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた黄色オイルを、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン+10%酢酸エチル）で精製して、4-（9-フェナントリル）フタル酸ジエチルの淡黄色ペースト1.4g（収率94%）を得た。

#### （3）4-（9-フェナントリル）フタル酸の合成

上記（2）で得られた4-（9-フェナントリル）フタル酸ジエチル1.4g（3.5ミリモル）をエタノール10ミリリットルに溶かし、水酸化カリウム水溶液0.8（14ミリモル）を加え、5時間還流した。

【0234】について、反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にして酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、減圧乾燥し、4-（9-フェナントリル）フタル酸の淡黄色固体1.1g（収率92%）を得た。

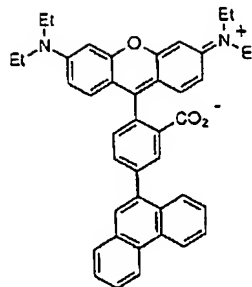
#### （4）ローダミン誘導体の合成

上記（2）で得られた4-（9-フェナントリル）フタル酸1.1g（3.2ミリモル）を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下に、180℃に加熱した。これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.53g（3.2ミリモル）を加え、1時間後、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.53g（3.2ミリモル）を加えた。4時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／酢酸エチル、その後酢酸エチル+30%メタノール）で精製し、紫色アモルファス固体（a）0.9g（収率44%）を得た。

【0235】ここで得られた固体（a）は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.20（12H, t, J=7Hz）、3.39（8H, q, J=7Hz）、6.4~6.5（4H, m）、6.80（2H, d, J=9Hz）、7.34（1H, d, J=8Hz）、7.6~8.0（8H, m）、8.21（1H, s）、8.7~8.8（2H, m）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0236】

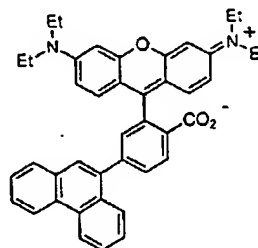
【化69】



【0237】また、上記固体（a）について、紫色アモルファス固体（b）0.5g（収率25%）を得た。ここで得られた固体（a）は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、δ1.17（12H, t, J=7Hz）、3.36（8H, q, J=7Hz）、6.4~6.5（4H, m）、6.82（2H, d, J=9Hz）、7.40（1H, s）、7.5~7.9（8H, m）、8.14（1H, d, J=8Hz）、8.6~8.8（2H, m）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0238】

【化70】



【0239】〔実施例17〕

（1）4-（2,2-ジフェニルビニル）フェニルボロン酸の合成

アルゴン雰囲気下、4-（2,2-ジフェニルビニル）プロモベンゼン5g（15ミリモル）を、無水エーテル50ミリリットルに溶解し、メタノール／ドライアイス浴で-70℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（1.55モル／リットル）10ミリリットル（16ミリモル）を徐々に滴下し、-70℃で1時間攪拌後、室温で2時間攪拌して反応させた。

【0240】について、得られた反応混合物を、再び-70℃に冷却し、ほう酸トリイソプロピル7ミリリットル（30ミリモル）の無水エーテル溶液10ミリリットルを加えて、-70℃で1時間攪拌し、室温で一晩放置した。つぎに、反応混合物に10%濃度の塩酸水溶液50ミリリットルを徐々に加え、室温で2時間攪拌した。そして、反応混合物をエーテル50ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。さらに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた淡黄色オイルを、カラムクロマトグラフィ

ィ(シリカゲル/ヘキサン+50%酢酸エチル)で精製して、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸の白色アモルファス固体0.8g(収率18%)を得た。

(2) 4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フタル酸ジエチルの合成

アルゴン雰囲気下、4-ブロモフタル酸ジエチル0.7g(2.3ミリモル)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.06g(0.05ミリモル)を、トルエン5ミリリットルに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液0.5g(4.7ミリモル)と、上記(1)で得られた4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニルボロン酸0.8g(2.7ミリモル)のエタノール溶液2ミリリットルを加えて、10時間還流して反応させた。

【0241】得られた反応混合物を酢酸エチル100ミリリットルで希釈し、有機層を分取し、その有機層を5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルでそれぞれ洗浄した。ついで、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた濃褐色オイルを、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フタル酸ジエチルの無色ペースト1.0g(収率78%)を得た。

(3) 4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フタル酸の合成

上記(2)で得られた4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フタル酸ジエチル1.0g(2.1ミリモル)を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.5g(8.9ミリモル)を加えて、5時間還流下に反応させた。

【0242】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にして酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。ついで、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フタル酸の淡黄色固体0.9g(収率98%)を得た。

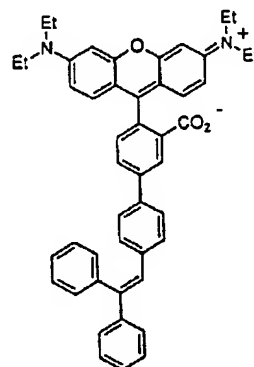
(4) ローダミン誘導体の合成

上記(3)で得られた4-[4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル]フタル酸0.9g(2.0ミリモル)を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下、180℃に加熱した。これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.34g(2.0ミリモル)を加え、1時間後、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.34g(2.0ミリモル)を加えた。5時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+30%メタノール)で精製し、紫色アモルファス固体(a)0.2g(収率14%)を得た。

【0243】ここで得られた固体(a)は、 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS基準)による測定から、 $\delta$ 1.17(12H, t,  $J=7\text{Hz}$ )、3.37(8H, q,  $J=7\text{Hz}$ )、6.3~6.5(4H, m)、6.67(2H, d,  $J=9\text{Hz}$ )、7.0~7.5(16H, m)、7.81(1H, d,  $J=8\text{Hz}$ )、8.18(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0244】

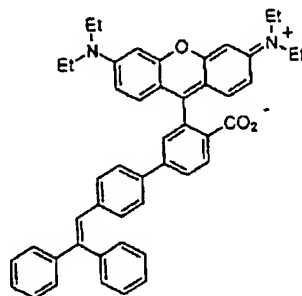
【化71】



【0245】また、上記固体(a)について、紫色アモルファス固体(b)0.07g(収率5%)を得た。ここで得られた固体(a)は、 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS基準)による測定から、 $\delta$ 1.17(12H, t,  $J=7\text{Hz}$ )、3.36(8H, q,  $J=7\text{Hz}$ )、6.3~6.5(4H, m)、6.65(2H, d,  $J=9\text{Hz}$ )、7.0~7.3(16H, m)、7.73(1H, d,  $J=8\text{Hz}$ )、8.02(1H, d,  $J=8\text{Hz}$ )の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0246】

【化72】



【0247】〔実施例18〕

(1) 4,5-ジクロロフタル酸ジエチルの合成

4,5-ジクロロ無水フタル酸10g(46ミリモル)を、エタノール80ミリリットルに懸濁し、硫酸1ミリリットルを加えて、モレキュラーシーブ3Aを充填したソックスレー抽出器を取り付けて、10時間還流下に反

応させた。

【0248】について、得られた反応混合物を濃縮し、残渣を酢酸エチル100ミリリットルに溶解し、水100ミリリットル、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルの順に洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4,5-ジクロロフタル酸ジエチルの白色針状晶11.8g(収率88%)を得た。

(2) 4,5-ジフェニルフタル酸ジエチルの合成  
上記(1)で得られた4,5-ジクロロフタル酸ジエチル1.5g(5.2ミリモル)と、フェニル硼酸1.5g(13ミリモル)を、N-メチルピロリドン20ミリリットルに溶解し、フッ化セシウム3.2g(21ミリモル)と、酢酸パラジウム0.12g(0.5ミリモル)および1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン0.4g(1ミリモル)を加えて、アルゴン雰囲気下、11時間、100℃で攪拌して反応させた。

【0249】について、得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を1%濃度の塩酸100ミリリットルで2回、5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルで洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた褐色オイルをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、4,5-ジフェニルフタル酸ジエチルの淡黄色オイル1.0g(収率51%)を得た。

(3) 4,5-ジフェニルフタル酸の合成  
上記(2)で得られた4,5-ジフェニルフタル酸ジエチル1.0g(2.7ミリモル)を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.6g(11ミリモル)を加えて、6時間還流下に反応させた。

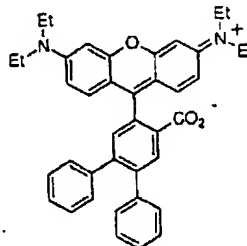
【0250】について、得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%塩酸で酸性にし、酢酸エチル100ミリリットルで抽出した後、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4,5-ジフェニルフタル酸の白色固体0.8g(収率93%)を得た。

(4) ローダミン誘導体の合成  
上記(3)で得られた4,5-ジフェニルフタル酸0.8g(2.5ミリモル)を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下、180℃に加熱した。これにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g(2.5ミリモル)を加え、1時間後、さらにN,N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g(2.5ミリモル)を加えた。4時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+30%メタノール)で精製し、紫色のアモルファス固体0.65g(収率42%)を得た。

【0251】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>、TMS基準)による測定から、δ1.17(12H, t, J=7Hz)、3.37(8H, q, J=7Hz)、6.4~6.5(4H, m)、6.77(2H, d, J=8Hz)、7.1~7.2(11H, m)、8.04(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0252】

【化73】



【0253】〔実施例19〕

(1) 4,5-ビス(4-メチルフェニル)フタル酸ジエチルの合成

4,5-ジクロロフタル酸ジエチル1.5g(5.2ミリモル)と、4-メチルフェニル硼酸1.8g(13ミリモル)を、N-メチルピロリドン20ミリリットルに溶解し、フッ化セシウム3.2g(21ミリモル)と、酢酸パラジウム0.12g(0.5ミリモル)および1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン0.4g(1ミリモル)を加えて、アルゴン雰囲気下、12時間、100℃で攪拌して反応させた。

【0254】について、反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を1%濃度の塩酸100ミリリットルで2回、5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルの順で洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた褐色オイルを、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、4,5-ビス(4-メチルフェニル)フタル酸ジエチルの淡黄色オイル0.85g(収率41%)を得た。

(2) 4,5-ビス(4-メチルフェニル)フタル酸の合成

上記(1)で得られた4,5-ビス(4-メチルフェニル)フタル酸ジエチル0.9g(2.2ミリモル)を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.5g(8.9ミリモル)を加えて、4時間還流下に反応させた。

【0255】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にし、酢酸エチル100

0ミリリットルで抽出した。ついで、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去し、減圧乾燥して、4, 5-ビス(4-メチルフェニル)フタル酸の白色固体0.65g(収率85%)を得た。

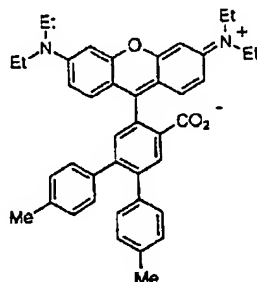
### (3) ローダミン誘導体の合成

上記(1)で得られた4, 5-ビス(4-メチルフェニル)フタル酸0.65g(1.9ミリモル)を、1, 2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下、180℃に加熱した。これにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.3g(1.9ミリモル)を加え、1時間後、さらにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.3g(1.9ミリモル)を加えた。4時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+30%メタノール)で精製し、紫色アモルファス固体0.43g(収率35%)を得た。

【0256】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>、TMS基準)による測定から、δ1.17(12H, t, J=7Hz)、2.24(3H, s)、2.33(3H, s)、3.35(8H, q, J=7Hz)、6.3~6.4(4H, m)、6.75(2H, d, J=8Hz)、6.94(4H, s)、7.08(4H, s)、7.18(1H, s)、7.99(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0257】

【化74】



### 【0258】【実施例20】

(1) 4, 5-ビス(1-ナフチル)フタル酸ジエチルの合成

4, 5-ジクロロフタル酸ジエチル1.4g(4.8ミリモル)と、1-ナフチルボロン酸2.0g(12ミリモル)をN-メチルピロリドン18ミリリットルに溶解し、フッ化セシウム3.0g(20ミリモル)と、酢酸パラジウム0.1g(0.5ミリモル)および1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン0.37g(0.9ミリモル)を加えて、アルゴン雰囲気下、22時間、100℃で撹拌して反応させた。

【0259】得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有

機層を1%濃度の塩酸100ミリリットルで2回、5%濃度の炭酸カリウム水溶液100ミリリットル、飽和食塩水30ミリリットルの順で洗浄した。ついで、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して得られた褐色オイルをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、4, 5-ビス(1-ナフチル)フタル酸ジエチルの淡黄色固体1.1g(収率49%)を得た。

### (2) 4, 5-ビス(1-ナフチル)フタル酸の合成

上記(1)で得られた4, 5-ビス(1-ナフチル)フタル酸ジエチル1.1g(2.3ミリモル)を、エタノール10ミリリットルに溶解し、水酸化カリウム水溶液0.5g(8.9ミリモル)を加えて、3時間還流下に反応させた。

【0260】ついで、得られた反応混合物を水50ミリリットルで希釈し、5%濃度の塩酸で酸性にし、酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水50ミリリットルで洗浄した。つぎに、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、減乾燥し、4, 5-ビス(1-ナフチル)フタル酸の白色固体1.0g(収率100%)を得た。

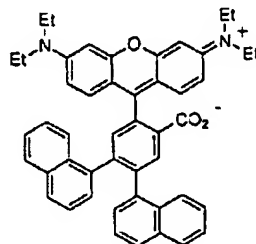
### (3) ローダミン誘導体の合成

上記(2)で得られた4, 5-ビス(1-ナフチル)フタル酸1.0g(2.4ミリモル)を、1, 2-ジクロロベンゼン10ミリリットルに懸濁し、アルゴン気流下、180℃に加熱した。これにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g(2.4ミリモル)を加え、1時間後、さらにN, N-ジエチル-3-アミノフェノール0.4g(2.4ミリモル)を加えた。5時間後、反応混合物を室温まで放冷し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+30%メタノール)で精製し、紫色のアモルファス固体0.7g(収率41%)を得た。

【0261】ここで得られた固体は、<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>、TMS基準)による測定から、δ1.17(12H, t, J=7Hz)、3.37(8H, q, J=7Hz)、6.4~6.6(6H, m)、6.8~7.9(15H, m)、8.15(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0262】

【化75】



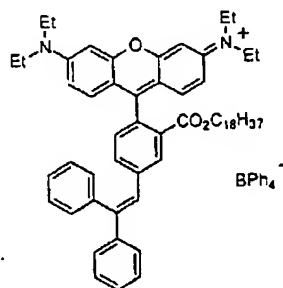
【0263】〔実施例21〕実施例1で得られたローダミン誘導体0.48g(0.77ミリモル)と、4-クロロベンゼンスルホン酸オクタデシル0.7g(1.6ミリモル)を、ジメチルホルムアミド1ミリリットルに溶解し、150℃において、6時間攪拌下に反応させた。

【0264】ついで、得られた反応混合物を放冷し、イソプロピルエーテル20ミリリットルで3回洗浄し、残渣をアセトン20ミリリットルに溶解させ、これにナトリウムテトラフェニルボレート0.3g(0.88ミリモル)のアセトン溶液1ミリリットルを加えて、2時間還流下に反応させた。さらに、得られた反応混合物を濃縮し、残渣をジクロロメタンに溶解させ、不溶物をろ別後、ろ液をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ジクロロメタン)で精製して、濃赤色ペースト0.7g(収率76%)を得た。

【0265】ここで得られた固体は、 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS基準)による測定から、 $\delta$ 0.87(3H, b t,  $J=6\text{Hz}$ )、1.14(12H, t,  $J=7\text{Hz}$ )、1.25(32H, s)、3.31(8H, q,  $J=7\text{Hz}$ )、3.89(2H, t,  $J=6\text{Hz}$ )、6.5~6.6(4H, m)、6.7~7.1(16H, m)、7.2~7.4(19H, m)、7.93(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0266】

【化76】



【0267】〔実施例22〕実施例13で先に得られたローダミン誘導体0.5g(0.94ミリモル)と、4-クロロベンゼンスルホン酸オクタデシル0.8g(1.8ミリモル)を、ジメチルホルムアミド1ミリリットルに溶解し、150℃において、6時間攪拌下に反応させた。

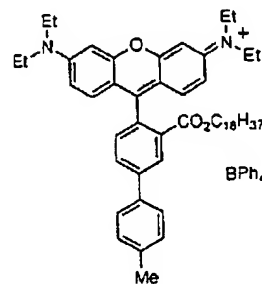
【0268】ついで、得られた反応混合物を放冷し、イソプロピルエーテル20ミリリットルで3回洗浄し、残渣をアセトン20ミリリットルに溶解させ、これにナトリウムテトラフェニルボレート0.35g(1.0ミリモル)のアセトン溶液1ミリリットルを加えて、2時間還流下に反応させた。さらに、得られた反応混合物を濃縮し、残渣をジクロロメタンに溶解させ、不溶物をろ別

後、ろ液をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ジクロロメタン)で精製して、濃赤色ペースト0.7g(収率67%)を得た。

【0269】ここで得られた固体は、 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS基準)による測定から、 $\delta$ 0.87(3H, b t,  $J=6\text{Hz}$ )、1.21(12H, t,  $J=7\text{Hz}$ )、1.25(32H, s)、2.45(3H, s)、3.39(8H, q,  $J=7\text{Hz}$ )、4.00(2H, t,  $J=7\text{Hz}$ )、6.6~7.9(33H, m)、8.45(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0270】

【化77】



【0271】〔実施例23〕実施例18で得られたローダミン誘導体0.3g(0.51ミリモル)と、4-クロロベンゼンスルホン酸オクタデシル0.5g(1.1ミリモル)を、ジメチルホルムアミド1ミリリットルに溶解し、150℃において、6時間攪拌下に反応させた。

【0272】ついで、得られた反応混合物を放冷し、イソプロピルエーテル20ミリリットルで3回洗浄し、残渣をアセトン20ミリリットルに溶解させ、これにナトリウムテトラフェニルボレート0.2g(0.56ミリモル)のアセトン溶液1ミリリットルを加えて、2時間還流下に反応させた。さらに、得られた反応混合物を濃縮し、残渣をジクロロメタンに溶解させ、不溶物をろ別後、ろ液をカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ジクロロメタン)で精製して、濃赤色ペースト0.34g(収率57%)を得た。

【0273】ここで得られた固体は、 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS基準)による測定から、 $\delta$ 0.87(3H, b t,  $J=6\text{Hz}$ )、1.20(12H, t,  $J=7\text{Hz}$ )、1.25(32H, s)、3.39(8H, q,  $J=7\text{Hz}$ )、4.03(2H, b t,  $J=6\text{Hz}$ )、6.6~7.5(37H, m)、8.34(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0274】

【化78】

104



【化 7 9】



50

【化80】

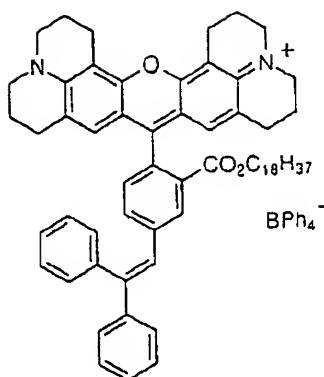


40

【0282】ここで得られた固体は、 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、TMS基準) による測定から、 $\delta$  0.87 (3H, b t)、1.26 (32H, s)、1.8~2.0 (8H, m)、2.55 (4H, b t)、2.88 (4H, b t)、3.22 (8H, b t)、3.93 (2H, b t)、6.40 (s)、6.51 (s) [Total; 2H]、6.8~7.5 (33H, m)、7.9~8.1 (1H, m) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体の混合物

であることが確認された。

【0283】



【0284】〔実施例26〕

(1) N-メチル-N-ベンジル-3-アミノアニソールの合成

3-ブロモアニソール 3.0 g (16ミリモル) と、N-メチル-N-ベンジルアミン 2.3 g (19ミリモル) を、トルエン 80 ミリリットルに溶解し、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.04 g (0.044ミリモル) および 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル 0.08 g (0.13ミリモル) ならびにナトリウム t-ブトキシド 2.2 g (23ミリモル) を加えて、アルゴン雰囲気下、80℃において、11時間撹拌して反応させた。

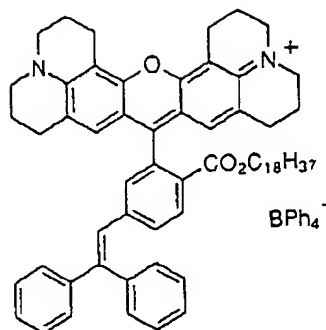
【0285】ついで、得られた反応混合物に、水 100 ミリリットルを加えて有機層を分取し、飽和食塩水 50 ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン+5%酢酸エチル) で精製して、N-メチル-N-ベンジル-3-アミノアニソールの黄色液体 1.6 g (収率 4%) を得た。

(2) N-メチル-N-ベンジル-3-アミノフェノールの合成

アルゴン気流下、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液 (1モル/リットル) 20 ミリリットル (20ミリモル) に、室温で N-メチル-N-ベンジル-3-アミノアニソール 2.2 g (9.7ミリモル) のジクロロメタン溶液 10 ミリリットルを徐々に滴下し、反応混合物を一晩放置した。

【0286】得られた反応混合物を、水浴で冷却し、水 10 ミリリットルを注意深く滴下し、さらに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中性とした。ついで、酢酸エチル 100 ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水 30 ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して得られた暗黄色オイルをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン+30%酢酸エチル) で精製して、N-メチル-N-ベンジル-3-アミノフェノールの黄色オイル 1.7 g (収率 82%) を

【化81】



得た。

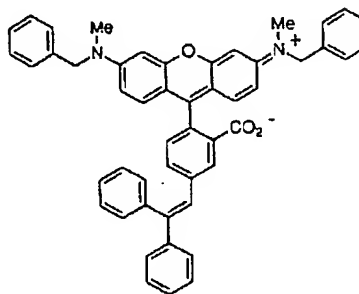
(3) ローダミン誘導体の合成

4-(2, 2-ジフェニルビニル) フタル酸 0.8 g (2.3ミリモル) を、1, 2-ジクロロベンゼン 5 ミリリットルに懸濁し、アルゴン雰囲気下、180℃に加熱した。これに、N-メチル-N-ベンジル-3-アミノフェノール 1.0 g (4.7ミリモル) を、1時間おきに2回に分けて加え、反応させた。

【0287】得られた反応混合物を、180℃で4時間撹拌し、室温まで放冷した後、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル/酢酸エチル、その後酢酸エチル+10%メタノール) で精製して、ピンク色固体 (a) 0.21 g (収率 13%) を得た。ここで得られた固体 (a) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS基準) による測定から、δ 3.03 (6H, s)、4.54 (4H, s)、6.3~6.7 (6H, m)、6.8~7.3 (23H, m)、7.64 (1H, s) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0288】

【化82】



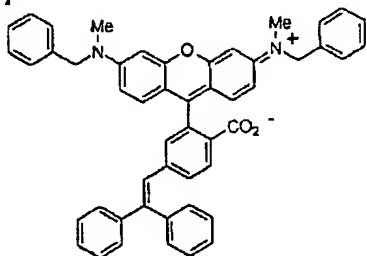
【0289】また、上記ピンク色固体 (a) に続いて、赤色ペースト (b) 0.23 g (収率 14%) が得られた。ここで得られた物質 (b) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS基準) による測定から、δ 3.06 (6H, s)、4.55 (4H, s)、6.3~6.7 (6H, m)、6.9~7.4 (23H, m)、7.73



(1H, d, J=8Hz)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0290】

【化83】



【0291】〔実施例27〕

(1) N-メチル-N-フェニル-3-アミノアニソールの合成

3-ブロモアニソール3g(16ミリモル)と、N-メチルアニリン2g(19ミリモル)を、トルエン80ミリリットルに溶解し、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.04g(0.044ミリモル)および2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル0.08g(0.13ミリモル)ならびにナトリウムt-ブトキシド2.2g(23ミリモル)を加えて、アルゴン雰囲気下、80℃で16時間攪拌して反応させた。

【0292】について、得られた反応混合物に、水100ミリリットルを加えて有機層を分取し、飽和食塩水50ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して褐色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、N-メチル-N-フェニル-3-アミノアニソールの黄色オイル1.8g(収率53%)を得た。

(2) N-メチル-N-フェニル-3-アミノフェノールの合成

アルゴン気流下、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液(1モル/リットル)17ミリリットル(17ミリモル)に、室温で上記(1)で得られたN-メチル-N-フェニル-3-アミノアニソール1.8g(8.5ミリモル)のジクロロメタン溶液10ミリリットルを徐々に滴下し、反応混合物を一晩放置した。

【0293】について、得られた反応混合物を水浴で冷却し、水10ミリリットルを注意深く滴下して、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中性とした。酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して得られた暗褐色オイルをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+30%酢酸エチル)で精製して、N-メチル-N-フェニル-3-アミノフェノールの褐色オイル1.4g(収率83%)を得

た。

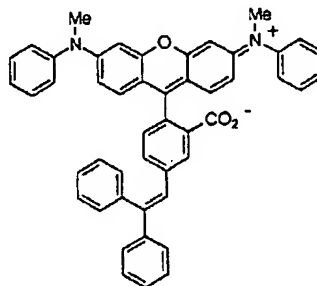
(3) ローダミン誘導体の合成

4-(2,2'-ジフェニルビニル)フタル酸1.2g(3.5ミリモル)を1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン雰囲気下に、180℃に加熱した。これに、N-メチル-N-フェニル-3-アミノフェノール1.4g(7.0ミリモル)を、1時間おきに2回に分けて加えた。反応混合物を180℃で4時間攪拌し、室温まで放冷した後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+30%酢酸エチル)で精製して、紫色アモルファス固体0.34g(収率14%)を得た。

【0294】ここで得られた固体(a)は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ3.30(6H, s)、6.50(4H, s)、6.60(2H, s)、6.70(1H, s)、6.88(1H, d, J=8Hz)、7.0~7.4(21H, m)、7.62(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0295】

【化84】

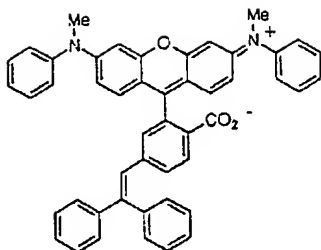


【0296】また、上記固体(a)に続いて、紫色アモルファス固体(b)0.08g(収率3%)が得られた。ここで得られた固体(b)は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ3.32(6H, s)、6.50(4H, s)、6.58(2H, m)、6.70(1H, m)、6.92(1H, m)、7.0~7.3(21H, m)、7.71(1H, d, J=8Hz)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0297】

【化85】

109



## 【0298】〔実施例28〕

(1) 3-(2-デカヒドロイソキノリニル) アニソールの合成

3-ブロモアニソール3.0g (16ミリモル) と、デカヒドロイソキノリン2.7g (19ミリモル) を、トルエン80ミリリットルに溶解し、トリス(ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム0.04g (0.044ミリモル) および2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル0.08g (0.13ミリモル) ならびにナトリウムt-ブトキシド2.2g (23ミリモル) を加えて、アルゴン雰囲気下、80℃で11時間攪拌して反応させた。

【0299】つぎに、得られた反応混合物に水100ミリリットルを加えて有機層を分取し、飽和食塩水50ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して淡褐色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、3-(2-デカヒドロイソキノリニル) アニソールの黄色オイル2.6g (収率66%)を得た。

(2) 3-(2-デカヒドロイソキノリニル) フェノールの合成

アルゴン気流下、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液(1モル/リットル) 21ミリリットル(21ミリモル) に、室温で、3-(2-デカヒドロイソキノリニル) アニソール2.6g (11ミリモル) のジクロロメタン溶液10ミリリットルを徐々に滴下し、反応混合物を一晩放置した。

【0300】ついで、得られた反応混合物を水浴で冷却し、水10ミリリットルを注意深く滴下して、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中性とした。酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して得られた淡褐色オイルをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+30%酢酸エチル)で精製して、3-(2-デカヒドロイソキノリニル) フェノールの淡黄色オイル1.6g (収率71%)を得た。

(3) ローダミン誘導体の合成

4-(2, 2-ジフェニルビニル) フタル酸1.3g (3.8ミリモル) を、1, 2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン雰囲気下、180℃に加

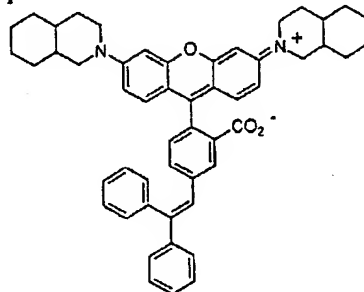
110

熱した。これに、3-(2-デカヒドロイソキノリニル) フェノール1.8(7.8ミリモル) を、1時間おきに2回に分けて加えて反応させた。

【0301】ついで、反応混合物を180℃で5時間攪拌し、室温まで放冷した後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+50%酢酸エチル)で精製して、紫色ペースト(a) 0.25g (収率9%)を得た。ここで得られた物質(a) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS基準) による測定から、δ 1.0~1.8 (24H, m)、2.8~3.6 (8H, m)、6.54 (4H, s)、6.60 (2H, s)、6.84 (1H, d, J=8Hz)、7.0~7.3 (12H, m)、7.64 (1H, s) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0302】

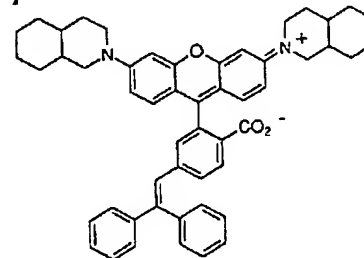
【化86】



【0303】また、上記ペースト(a) に続いて、紫色ペースト(b) 0.16g (収率6%) が得られた。ここで得られた物質(b) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、TMS基準) による測定から、δ 1.3~1.9 (24H, m)、2.9~3.6 (8H, m)、6.54 (4H, s)、6.59 (2H, s)、6.90 (1H, s)、7.0~7.3 (12H, m)、7.72 (1H, d, J=8Hz) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0304】

【化87】



【0305】〔実施例29〕

(1) N-ジイソブチル-3-アミノアニソールの合成

3-ブロモアニソール3.0g (16ミリモル) と、ジ

イソブチルアミン 2.5 g (19 ミリモル) を、トルエン 80 ミリリットルに溶解し、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.04 g (0.044 ミリモル) および 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル 0.06 g (0.14 ミリモル) ならびにナトリウム t-ブトキシド 2.2 g (23 ミリモル) を加え、アルゴン雰囲気下、80℃で 23 時間攪拌して反応させた。

【0306】について、得られた反応混合物に水 100 ミリリットルを加えて有機層を分取し、飽和食塩水 50 ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して赤褐色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン+7%酢酸エチル) で精製して、N, N-ジイソブチル-3-アミノアニソールの黄色オイル 0.55 g (収率 15%) を得た。

(2) N, N-ジイソブチル-3-アミノフェノールの合成

アルゴン気流下、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液 (1 モル/リットル) 5 ミリリットル (5 ミリモル) に、室温で N, N-ジイソブチル-3-アミノアニソール 0.55 g (2.3 ミリモル) のジクロロメタン溶液 5 ミリリットルを徐々に滴下し、反応混合物を一晩放置した。

【0307】について、得られた反応混合物を水浴で冷却し、水 10 ミリリットルを注意深く滴下して、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中性とした。酢酸エチル 100 ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水 30 ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して、N, N-ジイソブチル-3-アミノフェノールの淡褐色オイル 0.38 g (収率 75%) を得た。

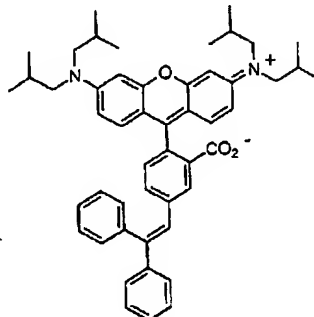
(3) ローダミン誘導体の合成

4-(2, 2-ジフェニルビニル) フタル酸 0.3 g (0.9 ミリモル) を、1, 2-ジクロロベンゼン 5 ミリリットルに懸濁し、アルゴン雰囲気下、180℃に加熱した。これに、N, N-ジイソブチル-3-アミノフェノール 0.38 g (1.7 ミリモル) を 1 時間おきに 2 回に分けて加えて反応させた。

【0308】について、得られた反応混合物を、180℃で 4 時間攪拌し、室温まで放冷した後、カラムクロマトグラフィ (シリカゲル/ヘキサン+50%酢酸エチル) で精製して、紫色ペースト (a) 0.1 g (収率 15%) を得た。ここで得られた物質 (a) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS 基準) による測定から、δ 0.89 (24 H, d, J=7 Hz)、2.09 (4 H, m, J=7 Hz)、3.15 (8 H, d, J=7 Hz)、6.3~6.4 (4 H, m)、6.53 (2 H, d, J=8 Hz)、6.92 (1 H, d, J=8 Hz)、7.07 (1 H, s)、7.2~7.3 (11 H, m)、7.64 (1 H, s) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0309】

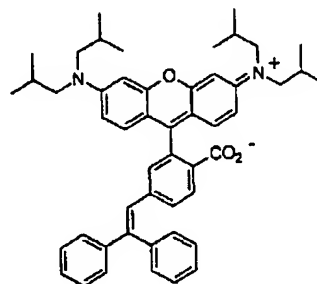
【化 88】



【0310】また、上記ペースト (a) に続いて、ピンク色固体 (b) 0.06 g (収率 9%) が得られた。ここで得られた物質 (b) は、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS 基準) による測定から、δ 0.91 (24 H, d, J=7 Hz)、2.12 (4 H, m, J=7 Hz)、3.16 (8 H, d, J=7 Hz)、6.3~6.4 (4 H, m)、6.49 (2 H, d, J=8 Hz)、6.75 (1 H, s)、6.94 (1 H, s)、7.0~7.3 (11 H, m)、7.71 (1 H, d, J=8 Hz) の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0311】

【化 89】



【0312】〔実施例 30〕

(1) N-エチル-N-シクロヘキシル-3-アミノアニソールの合成  
3-ブロモアニソール 3.0 g (16 ミリモル) と、N-メチルシクロヘキシルアミン 2.4 g (19 ミリモル) を、トルエン 80 ミリリットル溶解し、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 30.16 g (0.17 ミリモル) および 2, 2'-ビス (ジフェニルホスフィノ) -1, 1'-ビナフチル 0.24 g (0.56 ミリモル) ならびにナトリウム t-ブトキシド 2.2 g (23 ミリモル) を加え、アルゴン雰囲気下、80℃で 23 時間攪拌して反応させた。

【0313】について、得られた反応混合物に水100ミリリットルを加えて有機層を分取し、飽和食塩水50ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して褐色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋3%酢酸エチル、続いてヘキサン＋10%酢酸エチル）で精製して、N-エチル-N-シクロヘキシル-3-アミノアニソールの淡黄色オイル2.0g（収率54%）を得た。

（2）N-エチル-N-シクロヘキシル-3-アミノフェノールの合成

アルゴン気流下、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液（1モル／リットル）17ミリリットル（17ミリモル）に、室温でN-エチル-N-シクロヘキシル-3-アミノアニソール2.0g（8.6ミリモル）のジクロロメタン溶液10ミリリットルを徐々に滴下し、反応混合物を一晩放置した。

【0314】について、得られた反応混合物を水浴で冷却し、水10ミリリットルを注意深く滴下して、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中性とした。酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して得られた暗褐色オイルをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋30%酢酸エチル）で精製して、N-エチル-N-シクロヘキシル-3-アミノフェノールの黄色オイル1.2g（収率64%）を得た。

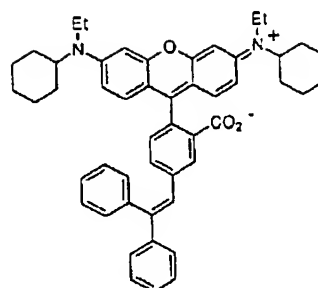
（3）ローダミン誘導体の合成

4-（2,2-ジフェニルビニル）フタル酸0.9g（2.6ミリモル）を、1,2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン雰囲気下、180℃に加熱した。これに、N-エチル-N-シクロヘキシル-3-アミノフェノール1.2g（5.4ミリモル）を1時間おきに2回に分けて加え反応させた。

【0315】について、得られた反応混合物を、180℃で4時間攪拌し、室温まで放冷した後、カラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン＋50%酢酸エチル）で精製して、紫色アモルファス固体（a）0.5g（収率26%）を得た。ここで得られた物質（a）は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、 $\delta$  1.16（6H, t, J=7Hz）、1.3~2.0（20H, m）、3.29（4H, q, J=7Hz）、3.57（2H, m）、6.3~6.5（4H, m）、6.58（2H, d, J=8Hz）、6.77（1H, d, J=8Hz）、6.92（1H, s）、7.1~7.3（11H, m）、7.68（1H, s）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0316】

【化90】

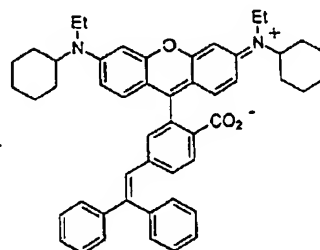


10

【0317】また、上記固体（a）に続いて、紫色アモルファス固体（b）0.5g（収率26%）が得られた。ここで得られた物質（b）は、<sup>1</sup>H-NMR（CDCl<sub>3</sub>、TMS基準）による測定から、 $\delta$  1.17（6H, t, J=7Hz）、1.2~2.0（20H, m）、3.31（4H, q, J=7Hz）、3.58（2H, m）、6.3~6.5（4H, m）、6.58（2H, d, J=8Hz）、6.72（1H, s）、6.92（1H, s）、7.1~7.3（11H, m）、7.73（1H, d, J=8Hz）の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0318】

【化91】



30

【0319】〔実施例31〕

（1）N,N-ビス（2-エチルヘキシル）-3-アミノアニソールの合成  
3-プロモアニソール3.0g（16ミリモル）と、ビス（2-エチルヘキシル）アミン4.6g（19ミリモル）を、トルエン80ミリリットルに溶解し、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム30.16g（0.17ミリモル）および2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチル0.20g（0.45ミリモル）ならびにナトリウムt-ブトキシド2.2g（23ミリモル）を加え、アルゴン雰囲気下、80℃で35時間攪拌して、反応させた。

【0320】について、得られた反応混合物に水100ミリリットルを加えて有機層を分取し、飽和食塩水50ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して赤褐色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル／ヘキサン、続いてヘキサン＋5%酢酸エチル）で精製して、N,N-ビス（2-エ

50

チルヘキシル) - 3-アミノアニソールの黄色オイル  
3.1 g (収率56%)を得た。

(2) N, N-ビス(2-エチルヘキシル) - 3-アミノフェノールの合成

アルゴン気流下、三臭化ホウ素のジクロロメタン溶液(1モル/リットル) 17ミリリットル(17ミリモル)に、室温で、N, N-ビス(2-エチルヘキシル) - 3-アミノアニソール3.1 g (6.6ミリモル)のジクロロメタン溶液5ミリリットルを徐々に滴下し、反応混合物を一晩放置した。

【0321】について、得られた反応混合物を水浴で冷却し、水10ミリリットルを注意深く滴下して、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中性とした。酢酸エチル100ミリリットルで抽出し、有機層を飽和食塩水30ミリリットルで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去して得られた暗褐色オイルをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+10%酢酸エチル)で精製して、N, N-ビス(2-エチルヘキシル) - 3-アミノフェノールの淡褐色オイル1.8 g (収率80%)を得た。

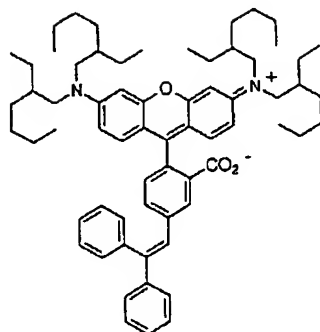
(3) ローダミン誘導体の合成

4-(2, 2-ジフェニルビニル)フタル酸0.9 g (2.6ミリモル)を、1, 2-ジクロロベンゼン5ミリリットルに懸濁し、アルゴン雰囲気下、180℃に加熱した。これに、N, N-ビス(2-エチルヘキシル) - 3-アミノフェノール1.8 g (5.4ミリモル)を、1時間おきに2回に分けて加え、反応させた。

【0322】について、得られた反応混合物を、180℃で5時間攪拌し、室温まで放冷した後、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル/ヘキサン+20%酢酸エチル)で精製して、赤色ペースト(a) 0.48 g (収率19%)を得た。ここで得られた物質(a)は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ0.95(24H, bt, J=7Hz)、1.26(32H, s)、1.7~1.9(4H, m)、3.23(8H, d, J=7Hz)、6.3~6.4(4H, m)、6.66(2H, d, J=8Hz)、6.89(1H, d, J=8Hz)、7.09(1H, s)、7.1~7.4(11H, m)、7.74(1H, s)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

【0323】

【化92】



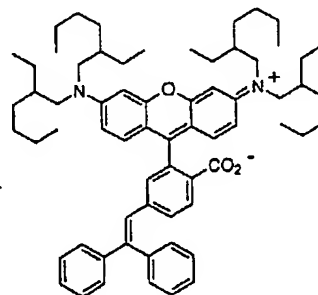
10

【0324】また、上記ペースト(a)に続いて、赤色のペースト(b) 0.44 g (収率18%)が得られた。ここで得られた物質(b)は、<sup>1</sup>H-NMR(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準)による測定から、δ0.89(24H, bt, J=7Hz)、1.27(32H, s)、1.7~1.9(4H, m)、3.24(8H, d, J=7Hz)、6.3~6.4(4H, m)、6.53(2H, d, J=8Hz)、6.74(1H, s)、6.96(1H, s)、7.0~7.3(11H, m)、7.75(1H, d, J=8Hz)の吸収が観察され、この結果、下記の化学構造を有するローダミン誘導体であることが確認された。

20

【0325】

【化93】



30

【0326】〔実施例32〕色素として、クマリン6およびローダミン6Gを用い、蛍光変換材料として実施例1で得られたローダミン誘導体を用いて、これら3成分をいずれも10mgずつサンプル瓶に入れた。ついで、バインダー樹脂として、ベンゾグアナミン樹脂(シンロイヒ社製) 1g、また溶媒としてエチルセルソルブ1gを、上記サンプル瓶に入れ、これらを溶媒に溶解させた。

【0327】このようにして得られた溶液を、市販のスライドガラス上に数滴乗せ、スピコーターを用いて、500rpmの回転速度で20秒間スライドガラスを回転させ、この溶液から溶媒を揮散させて薄膜を得た。さらに、この薄膜を80℃のホットプレート上で15分間乾燥させ、色変換膜を作製した。ここで得られた色変換膜の膜厚は、表面粗さ計(DEKTAK3030)を用いて測定した。

【0328】つぎに、このようにして得られた色変換膜

50

の性能についての評価をした。まず、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光を取り出しているガラス基板上に、不活性液体（スリーエム社製；フロリナート70C）を数滴塗布し、この色変換膜を、有機エレクトロルミネッセンス素子の基板上に貼り合わせた。ついで、該素子を駆動し、色変換膜を通過して出力された光を、色彩色差計（ミノルタ製；CS0）により測定して、発光輝度およびCIE色度座標の評価をした。なお、光源となる有機エレクトロルミネッセンス素子の発光輝度は200cd/m<sup>2</sup>であり、CIE色度座標は(0.164, 0.243)であった。これら評価結果を、第1表に示す。

【0329】〔実施例33〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例2で得られたローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0330】〔実施例34〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例3で得られたローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0331】〔実施例35〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例4で得られたローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0332】〔実施例36〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例5で得られたローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0333】〔実施例37〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例8で得られたローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0334】〔実施例38〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例10で得られたローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0335】〔実施例39〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例11で得られた固体(a)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0336】〔実施例40〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例11

で得られた固体(b)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0337】〔実施例41〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例12で得られた固体(a)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0338】〔実施例42〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例12で得られた固体(b)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0339】〔実施例43〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例14で得られたローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0340】〔実施例44〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例15で得られた固体(a)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0341】〔実施例45〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例15で得られた固体(b)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0342】〔実施例46〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例17で得られた固体(a)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0343】〔実施例47〕蛍光変換材料として、実施例1で得られたローダミン誘導体に代えて、実施例17で得られた固体(b)のローダミン誘導体を用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0344】〔比較例1〕蛍光変換材料として、従来からよく知られているローダミンBを用いた他は、実施例32と同様にして色変換膜を作製した。この色変換膜について実施した性能評価の結果を、第1表に示す。

【0345】

【表1】

第1表

| 実施例  | 変換後の輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 変換効率<br>(%) | CIE色度座標    | 膜厚<br>(nm) |
|------|--------------------------------|-------------|------------|------------|
| 32   | 62                             | 31          | 0.61, 0.33 | 15.5       |
| 33   | 64                             | 32          | 0.60, 0.34 | 15.6       |
| 34   | 64                             | 32          | 0.60, 0.34 | 15.7       |
| 35   | 63                             | 31.5        | 0.60, 0.34 | 15.7       |
| 36   | 64                             | 32          | 0.60, 0.34 | 15.7       |
| 37   | 53                             | 26.5        | 0.60, 0.35 | 15.5       |
| 38   | 54                             | 27          | 0.60, 0.35 | 15.4       |
| 39   | 56                             | 28          | 0.60, 0.33 | 15.2       |
| 40   | 57                             | 28.5        | 0.60, 0.33 | 15.2       |
| 41   | 56                             | 28          | 0.60, 0.33 | 15.1       |
| 42   | 57                             | 28.5        | 0.60, 0.33 | 15.0       |
| 43   | 56                             | 28          | 0.60, 0.33 | 15.2       |
| 44   | 56                             | 28          | 0.60, 0.34 | 15.5       |
| 45   | 57                             | 28.5        | 0.60, 0.34 | 15.4       |
| 46   | 59                             | 29.5        | 0.60, 0.34 | 15.3       |
| 47   | 60                             | 30          | 0.60, 0.34 | 15.3       |
| 比較例1 | 38                             | 19          | 0.62, 0.33 | 15.1       |

【0346】〔実施例48〕本例では、本発明のローダミン誘導体を発光層に含有する有機エレクトロルミネッセンス素子の作製例を示す。まず、ガラス基板（縦25mm、横75mm、厚さ1.1mm）の上に、インジウム・スズ酸化物からなる透明性アノードを設けた。この透明性アノードの厚さは、約750オングストロームとした。

【0347】つぎに、この透明性アノードを設けたガラス基板を、真空蒸着装置（日本真空技術社製）に装入して、 $10^{-6}$  Torr の減圧下に、透明性アノードの上に、4, 4', 4"-トリス〔N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミンを、2オングストローム/秒の蒸着速度で蒸着して600オングストロームの厚さの正孔注入層を形成した。ついで、この正孔注入層の上に、N, N'-（ナフチル-1-イル）-N, N'-ジフェニルベンジジンを2オングストローム/秒の蒸着速度で蒸着して200オングストロームの厚さの正孔輸送層を形成した。

【0348】さらに、この正孔輸送層の上に、前記実施例1で得られたローダミン誘導体と、4, 4'-ビス（2, 2-ジフェニルビニル-1-イル）-1, 1'-ビフェニルとを同時蒸着して、400オングストロームの厚さの発光層を形成した。この場合の蒸着速度は、前

記実施例1で得られたローダミン誘導体の蒸着速度が1オングストローム/秒であり、4, 4'-ビス（2, 2-ジフェニルビニル-1-イル）-1, 1'-ビフェニルの蒸着速度が50オングストローム/秒であった。そして、この発光層の上に、トリス（8-キノリノール）アルミニウムのみを蒸着速度2オングストローム/秒で蒸着して200オングストロームの厚さの電子注入層を形成した。

【0349】最後に、この電子注入層の上に、マグネシウムと銀とを同時蒸着することにより、2000オングストロームの厚さの陰極を形成した。この場合のマグネシウムの蒸着速度は20オングストローム/秒であり、銀の蒸着速度は1オングストローム/秒であった。このようにして得られた素子の両極間に、8Vの電圧を印加すると、電流密度は2.7mA/cm<sup>2</sup>であり、輝度90cd/m<sup>2</sup>の赤色発光であった。また、この場合の発光効率、1.3lm/Wであった。

#### 【0350】

【発明の効果】本発明のローダミン誘導体は、蛍光変換物質として有用性が高く、特に青色から赤色への変換効率の高い色変換膜の形成材料や有機エレクトロルミネッセンス素子の構成材料として好適に用いることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB04 BB00 BB06 CA01  
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01  
4H056 BA02 BB04 BB05 BC01 BD01  
BD05 BF01 BF02 BF03 BF04  
BF24F BF25F BF26F BF28F  
BF29F BF33 BF34 FA05